

Andrzej Tresschanowicz

**ZASTOSOWANIE MODELI ROZTWORÓW NIETERMALNIE ZASOCJOWANYCH
DO PRZEWIDYWANIA NADMIAROWYCH FUNKCJI TERMODYNAMICZNYCH
ROZTWORÓW TWORZONYCH PRZEZ ALKOHOL I ROZPUSZCZALNIK OBOJĘTNY**

Praca doktorska

**wykonana w Zakładzie Fizykochemii Podstawowych Surowców
Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk**

Promotor

Prof. dr Andrzej Byliński

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.111/74



Instytut Chemii Fizycznej PAN

Warszawa 1973



B 111/74

Pragnę podziękować Promotorowi, Profesorowi A. Bylickiemu za umożliwienie mi rozpoczęcia tej pracy w Jego zakładzie, za Jego ogromną pomoc i życzliwość podczas wykonywania pracy i redakcji tekstu.

Chciałem podziękować również dr H. Kehiaianowi, który zainteresował mnie i wprowadził w zagadnienia termodynamiki roztworów zasocjowanych, za Jego liczne cenne rady i wskazówki w okresie Jego współpracy ze mną w Instytucie.

Wdzięczny jestem bardzo Profesorowi J. Steckiemu za Jego cenne uwagi w trakcie przygotowywania tej pracy, które przyczyniły się w znacznym stopniu do pozytywnej realizacji zakreślonego w niej celu.

Podziękować chcę również mojej żonie za Jej cierpliwość i zrozumienie, za Jej pomoc w pomiarach, redakcji tekstu i liczne dyskusje.

Dziękuję również wszystkim kolegom i współpracownikom za pomoc w miarę ich sił, czasu i możliwości.

SPIS TREŚCI

1. <u>Cel i zakres pracy</u>	4
2. <u>Wprowadzenie</u>	3
2.1. Podstawy termodynamiki roztworów zasocjowanych	3
2.1.1. Definicja asocjacji	3
2.1.2. Klasyczne ujęcie zjawiska asocjacji	4
2.1.3. Klasyfikacja modeli roztworów zasocjowanych	8
2.2. Równowaga chemiczna w roztworze zasocjowanym	11
2.2.1. Reakcje asocjacji i składniki <i>rzeczywiste</i>	11
2.2.2. Stałe asocjacji	12
2.2.3. Warunki równowagi chemicznej.	14
2.2.4. Standardowe termodynamiczne funkcje asocjacji	15
2.2.5. Stechiometria	16
2.3. Termodynamiczne własności roztworu zasocjowanego	20
2.3.1. Potencjały chemiczne składników <i>rzeczywistych</i>	20
2.3.2. Nominalne współczynniki aktywności	22
2.3.3. Nadmiar energii	23
2.3.4. Nadmiar objętości	26
2.4. Przegląd literatury	27
3. <u>Ogólne własności roztworów sternalnie zasocjowanych</u>	35
3.1. Roztwory tworzone przez dwa składniki zasocjowane.	35
3.1.1. Założenia podstawowe	35
3.1.2. Współczynniki aktywności składników <i>rzeczywistych</i>	37
3.1.3. Stechiometria	38
3.1.4. Równowaga chemiczna	40
3.1.5. Współczynniki aktywności składników <i>nominalnych</i>	41

3.2. Roztwory tworzone przez składnik zasocjowany i rozpuszczalnik obojętny	44
3.2.1. Równowaga chemiczna	45
3.2.2. Stechiometria	47
3.2.3. Nadmiar swobodnej energii f^E	49
3.2.4. Nadmiar energii	61
3.2.5. Nadmiar entropii.	64
3.2.6. Nadmiar pojemności cieplnej	68
4. <u>Modele roztworów atemalnie zasocjowanych tworzących</u>	
<u>przez składnik wykonujący asocjację typu ciągłego i rozpuszczalnik obojętny.</u>	71
4.1. Założenia ogólne	71
4.2. Model roztworu atemalnie zasocjowanego typu Hecke-Keppera	73
4.2.1. Standardowe kolejne entropie asocjacji.	73
4.2.2. Równowaga chemiczna	73
4.2.3. Współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej energii	76
4.2.4. Nadmiar energii	82
4.2.5. Nadmiar entropii	85
4.2.6. Nadmiar pojemności cieplnej	89
4.3. Model roztworu atemalnie zasocjowanego typu Kretschmera-Wiebe.	95
4.3.1. Standardowe kolejne entropie asocjacji.	95
4.3.2. Równowaga chemiczna	95
4.3.3. Współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej energii	98
4.3.4. Nadmiar energii	105
4.3.5. Nadmiar entropii.	108
4.3.6. Nadmiar pojemności cieplnej	113

5. <u>Dyskusja</u>	419
5.1. Oszacowanie udziałów oddziaływań residualnych do termodynamicznych funkcji nadmiarowych.	419
5.1.1 Wstęp	419
5.1.2. Metoda oszacowania udziałów oddziaływań residualnych	421
5.1.3. Obliczenie parametrów oddziaływań residualnych dla układu etanol + metylocykloheksan	425
5.1.4. Korelacje parametrów oddziaływań residualnych w zależności od długości cząsteczek składników roztworu	429
5.1.5. Ocena metody oszacowania udziałów oddziaływań residualnych	431
5.2. Oszacowanie stałych asocjacji i entalpii wiązania wodorowego dla etanolu	434
5.3. Funkcje nadmiarowe przy stałym ciśnieniu a funkcje nadmiarowe w stałej objętości	444
5.4. Porównanie obliczeń modelowych i danych eksperymentalnych	449
5.4.1. Wstęp	449
5.4.2. Nadmiar swobodnej entalpii	453
5.4.3. Nadmiar entalpii	458
5.4.4. Nadmiar pojemności cieplnej	462
5.4.5. Korelacja stałych asocjacji w serii homologicznej n-alkoholi	468
6. <u>Część eksperymentalna: Pomiar równowag ciecz-para w układach dwuskładnikowych tworzonych przez alkohol n-amyłowy z n-alkanami.</u>	471
7. <u>Zestawienie najważniejszych rezultatów i wniosków</u>	483
8. Spis literatury	489

- v^E nadmiar objętości
- ΔV^0 standardowa objętość reakcji asocjacji
- $\beta^{(z)}$ parametr udziału oddziaływań residualnych do termodynamicznej funkcji nadmiarowej $z^E = g^E, h^E, \dots$
- β_{ii} drugi współczynnik wirialny składnika i
- γ_i współczynnik aktywności składnika i
- φ_i ułamek objętościowy składnika i

indeksy dolne

- i stopień multimeryzacji
- 1 nominalny składnik samoasocjujący
- 2 nominalny składnik obojętny
- A monomer składnika samoasocjującego
- A_i multimer
- B molekula składnika obojętnego jako składnika rzeczywistego

skrót

- ath. - atermalny
- ath.ass. - atermalnie zasocjowany
- id.ass. - idealnie zasocjowany
- non-ath.ass. - nieatermalnie zasocjowany
- chem. - chemiczny
- res. - residualny
- model AA-KW - model roztworu atermalnie zasocjowanego typu Kretschmera-Wiebe
- model AA-ME - model roztworu atermalnie zasocjowanego typu Mecke-Kempera
- model NA-KW - model roztworu nieatermalnie zasocjowanego typu Kretschmera-Wiebe
- model NA-MK - model roztworu nieatermalnie zasocjowanego typu Mecke-Kempera

1. Wstęp

1.1. Cel i zakres pracy

Celem tej pracy jest zbadanie możliwości zastosowania modeli roztworów niesternalnie asocjowanych do ekstrapolowania i przewidywania nadmiarowych funkcji termodynamicznych roztworów tworzonych przez składnik asocjujący i rozpuszczalnik obojętny w szerokich zakresach temperatur i w seriach homologicznych. Modele roztworów niesternalnie asocjowanych, przedstawione w tej pracy, opierają się na teorii Flory-Hugginse w tzw. przybliżeniu Flory. Udział chemiczny do termodynamicznych funkcji nadmiarowych opisano za pomocą modeli roztworów sternalnie asocjowanych. Udział oddziaływań residualnych wyrażono za pomocą wzoru typu Scatcharda-Hildebrandta, a zetem jako człon addytywny i niezależny od udziału chemicznego.

Badania własności termodynamicznych modeli polegać będą z jednej strony na metematycznej dyskusji modelowych funkcji termodynamicznych w zależności od stałych asocjacji, parametru wielkości cząsteczek i nominalnego składu roztworu, w oparciu o badanie ekstremów i wielkości granicznych oraz o obliczenia modelowe.

Z drugiej strony porównany zostanie przebieg eksperymentalnych funkcji nadmiarowych z obliczeniami modelowymi w zależności od temperatury i długości cząsteczek składników w seriach homologicznych roztworów, co pozwoli na ocenę przydatności tych modeli do ekstrapolowania i przewidywania wartości tych funkcji.

Dodatkowy element tej pracy stanowi oszacowanie udziału oddziaływań residualnych w oparciu o graniczne wzory dla

asocjacji niekiedy silnej oraz korelacje tych udziałów, w zależności od długości molekuł monomerów.

Porównanie obejmuje przede wszystkim dane eksperymentalne zawierających składniki roztworów o budowie łańcuchowej aby nie wprowadzić efektów związanych z przeszkodą steryczną w cząsteczce alkoholi.

Wykorzystano zostały tu dane nadmiaru swobodnej entalpii, nadmiaru entalpii i ciepła molowego c_p^B dla układów alkoholi i węglowodorów alifatycznych zaczerpniętych z literatury po odpowiednim ich przygotowaniu /skorelowanie, ekstrapolacja do jednej temperatury etc./.

Ponieważ brak było w literaturze systematycznych badań nadmiaru swobodnej entalpii w serii układów tworzonych przez dany alkohol z szeregiem węglowodorów alifatycznych, wykonano izotermiczne pomiary równowag ciec-z-para metodą dynamiczną na ebulliometrze Świętosławskiego w układach tworzonych przez alkohol n-amylovny z szeregiem n-alkanów.

2. Wprowadzenie

W części pierwszej zostaną podane podstawowe pojęcia, definicje i wzory termodynamiki roztworów zasocjowanych, opracowane na podstawie literatury ¹¹⁻¹⁴. Podane zostaną tu również klasyfikacje typów asocjacji i modeli roztworów zasocjowanych.

Część druga zawiera omówienie literatury dotyczącej modeli roztworów zasocjowanych. Śledzi się na nią krótki rys historyczny, omawiający rozwój pojęcia asocjacji oraz systematyczne omówienie literatury dotyczącej modeli roztworów zasocjowanych tworzonych przez składnik zasocjujący i rozpuszczalnik obojętny, ze szczególnym uwzględnieniem modeli asocjacji ciągłej.

2.1. Podstawy termodynamiki roztworów zasocjowanych

2.1.1. Definicje asocjacji

Asocjacją nazywamy proces, w wyniku którego powstają w cieczy czystej lub w mieszaninie niestrawie agregaty cząsteczek, wykazujące swoje im właściwe stopnie swobody: rotacyjne, wibracyjne czy nawet też i elektronowe zależnie względem stanu wyrażanego przez wolne molekuly. Oddziaływanie te są na tyle silne, że obecność takiego agregatu można wykryć badając widmo rotacyjne i wibracyjne, ale z drugiej strony na tyle słabe, że nie prowadzą do wydzielenia się odrębnego indywidualnego chemicznego.

Asocjacje pojawiają się wszędzie tam, gdzie występuje wiązanie wodorowe, zarówno w cieczach czystych, takich jak np. woda, etanole czy kwasy karboksylowe i ich mieszaninach, jak i w nie-

szaniach niemieszanych w stanie czystym związków takich jak np. acetan i chloroform.

Przedstawiona powyżej definicja asocjacji zawiera pewną nieokreśloność zarówno w odniesieniu do oddziaływań słabych tak jak i silnych. Trudności te doskonale ilustruje przykład wody: w temperaturach ponadkrytycznych i przy ciśnieniach nie przekraczających kilku atmosfer ($t_c = 374^\circ\text{C}$, $p_c = 218 \text{ Atm}$) jest gazem, w którym nie możemy wykryć obecności wiązań wodorowych, a tym samym i asocjacji. Natomiast już przy kilku tysiącach atmosfer są one wyraźnie obecne. Jest to oczywiście przesunięcie, ze względu na zmiany odległości pomiędzy molekułami. Łączy się z tym zagadnienie stabilności termicznej asocjacji. W przypadkach cieczy silnie zmieszanych, kiedy to energia tworzenia mostka wodorowego jest dużo większa od energii cieplnej ruchu molekuł (rzędu 2.5 kJ/mol w $t = 20^\circ\text{C}$), asocjaty te są stabilne i tym samym łatwe do wyarycia. W przeciwnym przypadku zjawisko jest bardzo trudne do uchwycenia.

2.1.2. Klasyczne ujęcie zjawiska asocjacji

Klasyczne ujęcie zjawiska asocjacji to ujęcie chemiczne, dlatego proces tworzenia się asocjacji opisujemy w zależności od modelu roztworu, przy pomocy określonych równań chemicznych, a stosunki ilościowe wyrażamy za pomocą stałych reakcji asocjacji przypisanych tym równaniom. Nie zawsze jednak jest możliwe wyodrębnienie jakiegoś określonego typu asocjacji w roztworze. O ile w kwasach karboksylowych i ich mieszaninach z rozpuszczalnikami obojętnymi przyjmuje się, że zachodzi tylko reakcja dimeryzacji, lub że przynajmniej zachodzi w stopniu dużo większym niż multimeryzacja¹⁵¹, o tyle w przypadku wody

czy alkoholi /jeśli to ostatecznie nie wykazują znacznych przeszkód sterycznych/ w stanie czystym niemożliwe było wyodrębnienie jakiegos określonego typu multimeru. Dopiero w roztworach rozcieńczonych możemy zauważyć obecność dimaru, jak to ma miejsce np. w przypadku alkoholi.¹⁶¹

Niemniej jednak, wszystkie modelowe opisy zjawiska asocjacji w tego typu związkach muszą ze względu na ciągłość opisu mieszaniny w całym zakresie stężeń przyjąć istnienie określonych typów asocjatów zarówno w czystym składniku zasocjowanym tak jak i w mieszaninie.

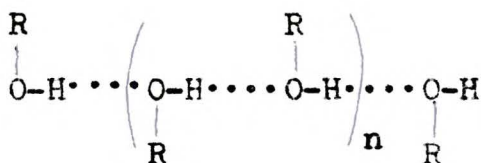
Zaletą modeli opartych na termodynamice statystycznej jest m.in. to, że do opisu termodynamicznego roztworu zasocjowanego nie jest wymagane wprowadzenie pojęcia asocjacji, co mogłoby pozwolić na ominięcie wielu z przedstawionych wyżej trudności. Jednakże ten sposób podejścia związany jest z ograniczonymi trudnościami, zarówno już w skonstruowaniu odpowiedniego modelu oddziaływań pomiędzy molekułami, jak i w matematycznym opisie termodynamiki roztworu zasocjowanego. Dlatego też kontynuowane są równoległe metody klasyczne pozwalające określić stałe asocjacji, stężenia monomerów i podać w postaci jawnej wzory na termodynamiczne funkcje nadmiarowe.

Klasyczne ujęcie zjawiska asocjacji wymaga więc znajomości budowy powstających asocjatów. Modele asocjacji są wynikiem interpretacji danych doświadczalnych w oparciu o analizę struktury molekuly pod kątem jej możliwości do tworzenia np. wiązań

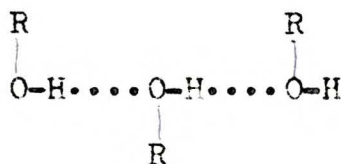
wodorowych, obecności przeszkód sterycznych itp. oraz rozważenia struktury powstających asocjatów. Dlatego też, na ogół, model asocjacji przypisany jakiejś substancji lub mieszaninie wyraża tylko nasz aktualny stan wiedzy o sposobie w jakim ona asocjuje, o ile nie jest celowym uproszczeniem niezbędnym dla rozwiązania określonych zagadnień.

Poniżej przedstawię kilka typów asocjacji wyróżnionych w zależności od struktury powstających multimerów, a powszechnie znanych w literaturze^{141, 131}.

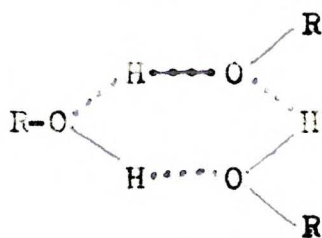
A s o c j a c j a k o o p e r a t y w n a to asocjacja, w której tworzą się przestrzenne, trójwymiarowe multimery. Ma to miejsce w przypadku jeśli cząsteczka ma dwie lub więcej grupy funkcyjne. Przykładem takiej asocjacji jest asocjacja molekuł wody, czy też np. asocjacja aminokwasów. Przeciwstawieniem jej będzie asocjacja nie-kooperatywna, wśród której wyróżnimy **a s o c j a c j ę l i n i o w ą**, w wyniku której powstają **m u l t i m e r y l i n i o w e**. Taki typ asocjacji wykazują, jak się uważa¹⁴¹, alkohole.



Jednakże obok przedstawionych powyżej multimerów liniowych lub otwartych powstawać mogą również multimery cykliczne:



trimer otwarty



trimer cykliczny

Obok różnic w kształcie multimerów, wpływających na różnice w standardowej entropii każdej ze struktur, forma cykliczna posiada o jedno wiązanie wodorowe więcej niż forma otwarta, co oczywiście ma największe znaczenie w przypadku dimaru.

W przypadku kiedy ilość rodzajów multimerów odpowiada zmniejszonemu o jedność stopniowi multimeryzacji najdłuższego multimeru, mówimy o asocjacji ciągłej. W granicy przyjmować możemy nawet tworzenie nieograniczonej ilości rodzajów multimerów. W odróżnieniu od tego, znane są modele, w których przyjmowano mniejszą liczbę istniejących rodzajów multimerów np. przyjmowano tylko tworzenie się tetramerów cyklicznych.^{17/}

Pojęcie ciągłej asocjacji stosowane było szeroko do badania własności alkoholi. Ten typ asocjacji jest dogodny z dwóch powodów: pozwala opisać w przybliżeniu cieczę zasocjowaną, w których w stanie czystym trudno wyodrębnić jakieś konkretne typy asocjatów /jak to ma miejsce właśnie w alkoholach/ oraz stanowi w granicy dla nieograniczonej liczby rodzajów asocjatów doskonały "chwyt metafizyczny", który pozwala na otrzymanie stosunkowo prostych wzorów opisujących równowagę chemiczną i termodynamiczne funkcje nadmiarowe.

Należy jeszcze zwrócić uwagę na wpływ przeszkód sterycznych zmieniających nietylko znacznie sposób asocjacji reprezentowanych przez daną grupę związków. I tak np. alkohole i fenole z daną przeszkodą steryczną, jak np. 2,6-dwu-tert-butylfenol wykazywać będzie przede wszystkim obecność dimaru^{18,9/}.

2.1.3. Klasyfikacja modeli roztworów zasocjowanych

Poniżej przedstawię klasyfikację modeli roztworów zasocjowanych opierającą się na opisie mieszaniny składników rzeczywistych z dwu punktów widzenia: chemicznego i termodynamicznego.

W poprzedniej części /2.1.2./ przedstawiono powszechnie rozróżniane typy asocjacji stanowiące podstawę prezentowanej tu klasyfikacji chemicznej.

Klasyfikacja termodynamiczna, obok wyróżnienia podstawowych typów roztworów zasocjowanych, zawierać będzie również krótką ich charakterystykę. Omówienie literatury dotyczące zastosowania tych typów modeli roztworów znajdzie miejsce w przeglądzie literatury.

2.1.3.1. Klasyfikacja chemiczna

Z punktu widzenia chemicznego roztwory zasocjowane jak i czyste ciecze zasocjowane klasyfikujemy w zależności od rodzajów i budowy multimerów. Poniżej przedstawię dla przykładu kilka prostych modeli roztworów zasocjowanych różnych typów.

Najprostszym przykładem roztworu będą takie, w których występują tylko trzy składniki rzeczywiste, tzn. zawierające tylko jeden rodzaj multimeru. Znajdujemy tu dwa przypadki: Roztwór typu $A + AB + B$. Roztwór taki tworzą monoetery lub etery ^{110/} z chloroformem. Niektórzy z badaczy przypuszczali jednak, że obok kompleksu typu AB występować tu może również kompleks typu AB_2 /złożony z dwiema molekułami chloroformu i jednej cząsteczki protonoakceptorowej ^{111/}.

Roztwór typu $A + A_2 + B$. Tworzą go np. dimeryzując kwasy karboksylowe w rozpuszczalnikach obojętnych jak np. węglowodory nasycone.

Nieco bardziej skomplikowanym typem pierwszego z opisanych roztworów będzie roztwór typu $A + AB + AB_2 + B$, który tworzą dwa koasocjujące, niezasocjowane w stanie czystym składniki, z których jeden posiada dwie grupy funkcyjne. Przykładem są tu mieszaniny dioksenu lub innych dwueterów z chloroformem. Tego typu model mieszaniny badał McGlashan ¹¹².

Dość bardziej skomplikowanym typem roztworu jest mieszanina składników zasocjujących o ciągłym typie asocjacji. Jeśli będą to związki jednofunkcyjne, mieszaninę złożoną z dwu takich składników nazwiemy roztworem "typu alkohol-alkohol". W przypadku najprostszym, gdy drugi składnik jest obojętny, nazwiemy roztworem "typu alkohol-alkan". Jednakże te, jak i inne skomplikowane przypadki wymagać będą bardziej dokładnego opisu: podania reakcji asocjacji jakie wyróżniamy w modelu danego roztworu.

2.1.3.2. Klasyfikacja termodynamiczna

Klasyfikacja termodynamiczna określa nam typ termodynamiczny jaki reprezentuje mieszanina składników rzeczywistych: np. czy tworzy one mieszaninę idealną, czy też regularną. Ponadto scharakteryzujemy cztery podstawowe typy mieszanin zasocjowanych.

1/ Idealnie zasocjowane. Składniki rzeczywiste roztworu tworzą tu mieszaninę idealną, t.zn. nadmiar swobodnej energii mieszaniny składników rzeczywistych jest równy zeru: $\{f^E\} = 0$.

Funkcje nadmiarowe mieszaniny składników nominalnych reprezentowane przez model są w tym wypadku jedynie pochodzenia chemicznego.

2/ Atermalnie zasocjowane. Mieszanina składników rzeczywistych jest mieszaniną atermalną: nadmiar energii tej mieszaniny jest równy zeru: $\{u^E\} = 0$, podczas gdy nadmiar swobodnej energii tej mieszaniny opisany być może znanym wzorem Guggenheima^{/13/}.

W przypadku przybliżenia Flory'ego otrzymujemy na nadmiar swobodnej energii wzór:

$$/2.1./ \quad \{f^E\} = -T \{s^E\} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i}$$

gdzie: n - ilość składników rzeczywistych roztworu.

Model ten uwzględnia wpływ różnicy długości cząsteczek składników na funkcje nadmiarowe składników nominalnych. Efekt cieplny mieszania jest tu również tylko pochodzenia chemicznego, niemniej, w odróżnieniu od modelu asocjacji idealnej, zależy od różnicy długości cząsteczek składników nominalnych roztworu.

3/ Regularnie zasocjowane. Składniki rzeczywiste tego roztworu tworzyć będą mieszaninę regularną. Ogólnie mieszanina składników rzeczywistych będzie miała nadmiar swobodnej energii dany jako:

$$/2.2./ \quad \{f^E\} = \sum_i^m \sum_{j=1}^n \beta_{ij}^{(f)} x_i x_j$$

Effekt cieplny mieszania w takim modelu będzie zarówno pochodzenie chemiczne jak i fizyczne. Obie składają do funkcji nadmiarowych mieszania składników nominalnych chemiczny i fizyczny będą tu nieaddytywne. Model ten nie uwzględnia wpływu różnic długości cząsteczek.

4/ Niesternalne asocjowanie typu Flory-Hugginsa. W modelu tym uwzględniono wpływ obu efektów: oddziaływań residualnych i efektu długości cząsteczek na funkcje nadmiarowe poprzez zastosowanie równania Flory-Hugginsa ^{/13/} na nadmiar swobodnej energii do wielocząsteczkowej mieszanki składników rzeczywistych:

$$\ln \{f^E\} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \sum_{i>j} \sum_{j=1}^n \beta_{ij}^{(r)} \varphi_i \varphi_j$$

W modelu tym, w sposób najpełniejszy uwzględniono podstawowe czynniki: efekt asocjacji, oddziaływań residualnych i wielkości cząsteczek składników roztworu. W zależności od korelacji parametrów oddziaływań residualnych β_{ij} , udziały chemiczny i fizyczny do funkcji nadmiarowych mogą być addytywne.

2.2. Równowaga chemiczna w roztworze asocjowanym

2.2.1. Reakcje asocjacji i składniki rzeczywiste

W roztworze rzeczywistym, który stanowić może zarówno czysty nominalny składnik asocjujący lub ich mieszanie, powstają w wyniku asocjacji wolnych molekul - monomerów agregaty cząsteczek, które nazywamy multimerami. Ogólnie, w przypadku mieszanki dwu nominalnych asocjujących składników, przebiegają reakcje asocjacji:

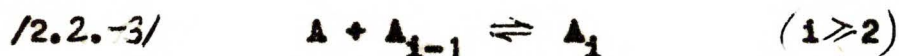


/1 + j ≥ 2, i, j = 0, 1, 2.../

Multimery złożone z monomerów jednego typu: A_1 zwiemy izomultimerami, a reakcje asocjacji prowadzące do ich powstania nazywamy reakcją samoasocjacji /selfassociation/. Wyróżnić tu możemy podstawowe reakcje samoasocjacji:



oraz kolejne reakcje samoasocjacji:



Multimery złożone z różnych monomerów: $A_1 B_j$ zwiemy heteromultimerami /lub koasocjatami/, a reakcje ich powstawania reakcjami koasocjacji.

2.2.2. Stałe asocjacji.

Ogólnie, termodynamiczną stałą asocjacji reakcji /1/ napiszemy jako:

/2.2.-4/
$$K_{ij} = \frac{x_{A_i B_j}^{i+j}}{(x_A)^i (x_B)^j} \cdot \frac{\gamma_{A_i B_j}^{i+j}}{(\gamma_A)^i (\gamma_B)^j}$$

/1 + j ≥ 2, i, j = 0, 1, 2.../

Wobec odróżnienia dwu typów samoasocjacji: reakcji podstawowych i reakcji kolejnych, odróżnimy również podstawowe termodynamiczne stałe samoasocjacji:

$$/2.2-5/ \quad K_1 = \frac{x_{A_1}}{(x_A)^1} \cdot \frac{\gamma_{A_1}}{(\gamma_A)^1}$$

oraz kolejne termodynamiczne stałe samoasocjacji

$$/2.2-6/ \quad K_{1,1-1} = \frac{x_{A_1}}{x_A \cdot x_{A_{1-1}}} \cdot \frac{\gamma_{A_1}}{\gamma_A \cdot \gamma_{A_{1-1}}}$$

które łączą się wzorem słusznym również dla stałych klasycznych:

$$/2.2-7/ \quad K_1 = \prod_{k=2}^1 K_{k,k-1}$$

wynikającym wprost z wzorów /5/ i /6/.

W czystym samoasocjującym składniku stałe te wyrażą się wzorami:

$$/2.2-8/ \quad /a/ \quad K_1 = \frac{x_{A_1}^0 \gamma_{A_1}^0}{(x_A^0 \gamma_A^0)^1}; \quad /b/ \quad K_{1,1-1} = \frac{x_{A_1}^0 \gamma_{A_1}^0}{x_A^0 \gamma_A^0 \cdot x_{A_{1-1}}^0 \gamma_{A_{1-1}}^0};$$

Klasyczne stałe asocjacji nie uwzględniające aktywności multimerów mogą być wyrażone np. w ułamkach molowych:

$$/2.2-9/ \quad /a/ \quad K_1^{(x)} = \frac{x_{A_1}}{(x_A)^1}; \quad /b/ \quad K_{1,1-1}^{(x)} = \frac{x_{A_1}}{x_A \cdot x_{A_{1-1}}};$$

lub przez stężenia c_{A_1} :

$$/2.2-10/ \quad /a/ \quad K_1^{(c)} = \frac{c_{A_1}}{(c_A)^1}; \quad /b/ \quad K_{1,1-1}^{(c)} = \frac{c_{A_1}}{c_A \cdot c_{A_{1-1}}};$$

czy też w ułamkach objętościowych. Stałe klasyczne wyrażone w ułamkach objętościowych mają w teorii roztworów atermalnie

zasocjowanych szczególnie znaczenie. Ogólnie, stałą reakcji /1/ zdefiniujemy jako:

$$/2.2-11/ \quad K_{1j}^{(\varphi)} = \frac{\varphi_{A_1 B_j}}{(\varphi_A)^i (\varphi_B)^j}$$

Podstawowe i kolejne stałe napiszemy stąd, jako:

$$/2.2-12/ \quad /a/ \quad K_1^{(\varphi)} = \frac{\varphi_{A_1}}{(\varphi_A)^1} ; \quad /b/ \quad K_{1,i-1}^{(\varphi)} = \frac{\varphi_{A_i}}{\varphi_A \cdot \varphi_{A_{i-1}}};$$

które w czystym zasocjowanym składniku będą dane jako:

$$/2.2-13/ \quad /a/ \quad K_1^{(\varphi^0)} = \frac{\varphi_{A_1}^0}{(\varphi_A^0)^1} ; \quad /b/ \quad K_{1,i-1}^{(\varphi^0)} = \frac{\varphi_{A_i}^0}{\varphi_A^0 \cdot \varphi_{A_{i-1}}^0};$$

2.2.3. Warunki równowagi chemicznej.

Warunkiem równowagi chemicznej jest aby powinowactwa chemiczne wszystkich reakcji przebiegających w roztworze były równe zero. Ogólnie, dla reakcji /1/ możemy napisać, że:

$$/2.2-14/ \quad \Delta_{1j}^0 = \mu_{A_1 B_j} - (i \mu_A + j \mu_B) = 0$$

Stąd podstawiając potencjały chemiczne dane przez wzory /2.3-1÷3/ otrzymujemy termodynamiczne stałe asocjacji /2.2-4/ K_{1j} określone wzorem:

$$/2.2-15/ \quad K_{1j} = \exp \left\{ -\Delta f_{1j}^0 / RT \right\}$$

gdzie Δf_{ij}° jest standardową ^{swobodną} energią tworzenia multimeru A_i równą:

$$/2.2-16/ \quad \Delta f_{ij}^{\circ} = \mu_{A_i B_j}^{\circ} - (i \mu_A^{\circ} + j \mu_B^{\circ})$$

a $\mu_{A_i B_j}^{\circ}$ i $\mu_A^{\circ}, \mu_B^{\circ}$ są standardowymi potencjałami chemicznymi odpowiednio: multimeru $A_i B_j$ oraz monomerów A i B.

2.2.4. Standardowe funkcje asocjacji.

Stałe asocjacji z standardową swobodną energią łączy wzór /15 / dobrze znany w postaci:

$$/2.2-17/ \quad \Delta f_{ij}^{\circ} = - RT \ln K_{ij}$$

Termodynamiczne funkcje standardowe asocjacji takie jak np. swobodna energia Δf° , energia Δu° , entropia Δs° czy ciepło molowe ΔC_V° są powiązane dobrze znanymi równaniami termodynamiki klasycznej. Standardowa energia i entropia łączy się ze swobodną energią wzorem:

$$/2.2-18/ \quad \Delta f_{ij}^{\circ} = \Delta u_{ij}^{\circ} - T \Delta s_{ij}^{\circ}$$

Standardowa entropia jest temperaturową pochodną standardowej energii swobodnej

$$/2.2-19/ \quad \Delta s_{ij}^{\circ} = - \left[\frac{\partial (\Delta f_{ij}^{\circ})}{\partial T} \right]_V$$

a standardową energię ze standardową energią swobodną wiąże znany wzór Gibbsa-Helmholtza:

$$/2.2-20/ \quad \left[\frac{\partial(\Delta f_{ij}^0/RT)}{\partial T} \right]_V = - \frac{\Delta u_{ij}^0}{RT^2}$$

Stąd, po podstawieniu /17/ , otrzymamy:

$$/2.2-21/ \quad \left[\frac{\partial(\ln K_{ij})}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta u_{ij}^0}{RT^2}$$

Standardowe ciepło molowe Δc_v^0 znajdujemy jako pochodną standardowej energii względem temperatury

$$/2.2-22/ \quad \left[\frac{\partial(\Delta u_{ij}^0)}{\partial T} \right]_V = \Delta c_{v,ij}^0$$

Dla reakcji samoasocjacji, wobec rozróżnienia reakcji podstawowych i kolejnych, odróżnimy także podstawowe i kolejne standardowe termodynamiczne funkcje asocjacji, które łączą się wzorem:

$$/2.2-23/ \quad \Delta z_i^0 = \sum_{k=2}^i \Delta z_{k,k-1}^0 \quad i \geq 2$$

gdzie Δz^0 reprezentuje dowolną termodynamiczną funkcję standardową.

2.2.5. Stechiometria.

Podane tu zostaną podstawowe wzory opisujące zależności pomiędzy ułankami molowymi i objętościowymi tak składników rzeczywistych jak i nominalnych.

1/ Ułamki molowe.

Nominalne liczby moli składników 1 i 2 łączą się z rzeczywistymi wzorem:

$$/2.2-24a/ \quad n_1 = \sum_i^l i n_{A_i} + \sum_i^l \sum_j^m i n_{A_i B_j}$$

$$/2.2-24b/ \quad n_2 = \sum_j^m j n_{B_j} + \sum_i^l \sum_j^m j n_{A_i B_j}$$

/1, j = 1, 2, .../

Dzieląc pierwszy z wzorów przez sumę nominalnej ilości moli $n_1 + n_2$, a następnie dzieląc licznik i mianownik przez rzeczywistą ilość moli $\{n\} = \sum_i j n_{A_i B_j}$ otrzymamy wzór wiążący nominalne i rzeczywiste ułamki molowe:

$$/2.2-25/ \quad x_1 = \frac{\sum_i i x_{A_i} + \sum_i \sum_j i x_{A_i B_j}}{\sum_i i x_{A_i} + \sum_i \sum_j (i+j) x_{A_i B_j} + \sum_j j x_{B_j}}$$

gdzie oczywiście:

$$/2.2-26a \quad x_1 + x_2 = 1$$

$$/2.2-26b/ \quad \sum_i^l x_{A_i} + \sum_i^l \sum_j^m x_{A_i B_j} + \sum_j^m x_{B_j} = 1$$

2/ Ułamki objętościowe.

Nominalny ułamek objętościowy napiszemy jako:

$$/2.2-27/ \quad \varphi_1 = \frac{x_1 v_1^0}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0}$$

gdzie: v_1^0 i v_2^0 są nominalnymi objętościami molowymi odpowiednio składników 1 i 2 lub po wprowadzeniu parametru wielkości

częsteści r_{21} jako stosunku objętości molowych składników nominalnych:

$$/2.2-28/ \quad r_{21} = v_2^0 / v_1^0$$

$$/2.2-29/ \quad \varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + r_{21}x_2}$$

Wzór ten można przepisać w relacji odwrotnej, podającej ułamek molowy w zależności od objętościowych, jako:

$$/2.2-30/ \quad x_1 = \frac{r_{21} \varphi_1}{r_{21} \varphi_1 + \varphi_2}$$

Ułamek objętościowy rzeczywistego składnika A_1B_j dany jest wzorem

$$/2.2-31/ \quad \varphi_{A_1B_j} = \frac{v_{A_1B_j}^0 x_{A_1B_j}}{\sum_i v_{A_1}^0 x_{A_1} + \sum_i \sum_j v_{A_1B_j}^0 x_{A_1B_j} + \sum_j v_{B_j}^0 x_{B_j}}$$

gdzie: $v_{A_1B_j}^0$ jest objętością molową molaru A_1B_j .

Suma ułamków objętościowych wszystkich składników rzeczywistych, tak jak i suma ułamków nominalnych, równa jest jedności:

$$/2.2-32a/ \quad \varphi_1 + \varphi_2 = 1$$

$$/2.2-32b/ \quad \sum_i \varphi_{A_1} + \sum_i \sum_j \varphi_{A_1B_j} + \sum_j \varphi_{B_j} = 1$$

3/ Stężenia.

Inną jednostką, często stosowaną w spektroskopii są stężenia wyrażane w molach na litr roztworu. W ten sposób stężenie składnika nominalnego będzie równe

$$/2.2-33/ \quad c_1 = \frac{n_1}{n_1 v_1^o + n_2 v_2^o} = \frac{x_1}{x_1 v_1^o + x_2 v_2^o}$$

jak widzimy jest ono zależne wprost proporcjonalnie od ułamka objętościowego:

$$/2.2-34/ \quad c_1 = \frac{1}{v_1^o} \cdot \varphi_1$$

Analogicznie znajdziemy, że stężenie składnika rzeczywistego $A_1 B_j$:

$$/2.2-35/ \quad c_{A_1 B_j} = \frac{n_{A_1 B_j}}{\sum_i v_{A_i}^o n_{A_i} + \sum_i \sum_j v_{A_i B_j}^o n_{A_i B_j} + \sum_j v_{B_j}^o n_{B_j}}$$

będzie proporcjonalne do odpowiedniego ułamka objętościowego

$$/2.2-36/ \quad c_{A_1 B_j} = \frac{1}{v_{A_1 B_j}^o} \cdot \varphi_{A_1 B_j}$$

W szczególności

$$/2.2-37/ \quad a/ \quad c_A = \frac{1}{v_A^o} \cdot \varphi_A ; \quad b/ \quad c_B = \frac{1}{v_B^o} \cdot \varphi_B ;$$

4/ W spektroskopii roztworów asocjujących stosujemy pojęcie stopnia nonmeryzacji składnika asocjującego. Wielkość tę oznacza się bezpośrednio z danych eksperymentalnych. Stanowi ona ułamek monomeru względem całkowitej ilości składnika

$$/2.2-38a/ \quad \beta_A = \frac{n_A}{n_1} = \frac{x_A}{\sum_i i x_{A_i} + \sum_i \sum_j i x_{A_i B_j}}$$

$$/2.2-38b/ \quad \beta_B = \frac{n_B}{n_2} = \frac{x_B}{\sum_j j x_{B_j} + \sum_i \sum_j j x_{A_i B_j}}$$

Drugą taką wielkością jest średnia liczba cząsteczek w kompleksie, będąca stosunkiem sumy ilości moli składników nemi-nalnych do rzeczywistych:

$$/2.2-39/ \quad \bar{X}_{AB} = \frac{n_1 + n_2}{\sum_i n_{A_i} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j} + \sum_j n_{A_i B_j}}$$

$$/2.2-40/ \quad \bar{X}_A = n_1 / \sum_i n_{A_i} = \frac{\sum_i i x_{A_i}}{\sum_i x_{A_i}}$$

2.3. Termodynamiczne własności roztworu asocjującego.

2.3.1. Potencjały chemiczne składników rzeczywistych.

Nie definiując typu termodynamicznego mieszaniny składników rzeczywistych, ani sposobu w jaki asocjują składniki nemi-nalne, a zakładając tylko, że wszystkie składniki rzeczywiste są między sobą w równowadze termodynamicznej, możemy ogólnie napisać, że:

$$/2.3.-1/ \quad \mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

$$/2.3.-2/ \quad \mu_{A_1 B_j} = \mu_{A_1 B_j}^\ominus + RT \ln x_{A_1 B_j} + RT \ln \gamma_{A_1 B_j}$$

$$/2.3.-3/ \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B$$

gdzie: $\mu_{A_1 B_j}^\ominus$, μ_A^\ominus i μ_B^\ominus - oznaczają standardowe potencjały chemiczne, $x_{A_1 B_j}$, x_A , x_B - rzeczywiste ułamki molowe, a $\gamma_{A_1 B_j}$, γ_A , γ_B - współczynniki aktywności odpowiednio: multimeru $A_1 B_j$ oraz monomeru A i B.

W czystym składniku zasocjowanym 1 wzory na potencjały chemiczne przepisujemy jako:

$$/2.3.-4/ \quad \mu_A^\circ = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A^\circ + RT \ln \gamma_A^\circ$$

$$/2.3.-5/ \quad \mu_{A_1}^\circ = \mu_{A_1}^\ominus + RT \ln x_{A_1}^\circ + RT \ln \gamma_{A_1}^\circ$$

gdzie: $x_{A_1}^\circ$ i x_A° - rzeczywiste ułamki molowe, a $\gamma_{A_1}^\circ$ i γ_A° - współczynniki aktywności izomultimeru A_1 i monomeru A w czystym składniku zasocjowanym 1.

Natomiast w czystym składniku zasocjowanym 2 mamy:

$$/2.3.-6/ \quad \mu_B^\circ = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B^\circ + RT \ln \gamma_B^\circ$$

$$/2.3.-7/ \quad \mu_{B_j}^\circ = \mu_{B_j}^\ominus + RT \ln x_{B_j}^\circ + RT \ln \gamma_{B_j}^\circ$$

gdzie: $x_{B_j}^\circ$ i x_B° - rzeczywiste ułamki molowe, a $\gamma_{B_j}^\circ$ i γ_B° - współczynniki aktywności izomultimeru B_j i monomeru B w czystym składniku zasocjowanym 2.

2.3.2. Nominalne współczynniki aktywności.

Przejście od potencjałów chemicznych składników rzeczywistych do potencjałów chemicznych składników nominalnych dokonać można dzięki znanym wzorom podanym przez Prigogine'a i Defay'a¹¹¹, a które zostały wyprowadzone na nieco innej drodze przez Kehiaian¹¹⁴. Z wzorów tych wynika, że potencjały chemiczne składników nominalnych 1 i 2 są równe potencjałom chemicznym odpowiednich monomerów w stanie równowagi:

$$/2.3.-8/ \quad a/ \mu_1 = \mu_A ; \quad b/ \mu_2 = \mu_B$$

W granicy dla czystych składników nominalnych znajdziemy z powyższego, że:

$$/2.3.-9/ \quad a/ \mu_1^0 = \mu_A^0 ; \quad b/ \mu_2^0 = \mu_B^0$$

Wzory /2.3.-8/ i /2.3.-9/ pozwalają na wyprowadzenie wzorów na nominalne współczynniki aktywności. Z definicji nadmiaru potencjału składnika nominalnego:

$$\mu_1^E = \mu_1 - (\mu_1^0 + RT \ln x_1)$$

wobec równości /2.3.-8a/ i /2.3.-8b/ i po podstawieniu wzorów na potencjał chemiczny monomeru w składniku czystym i mieszaninie, wz. /2.3.-1/ i wz. /2.3.-4/ znajdziemy:

$$\mu_1^E = RT \ln \frac{x_A \gamma_A}{x_1 x_A^0 \gamma_A^0}$$

skąd, wobec $\mu_1^E = RT \ln \gamma_1$, otrzymamy:

$$/2.3.-10/ \quad \gamma_1 = \frac{x_A \gamma_A^0}{x_1 x_A \gamma_A}$$

W analogiczny sposób, dla drugiego nominalnego składnika, mamy:

$$/2.3.-11/ \quad \gamma_2 = \frac{x_B \gamma_B^0}{x_2 x_B \gamma_B}$$

Tym samym, mając określone wzory na współczynniki aktywności monomeru i jego stężenie w mieszaninie i nominalnym składniku czystym, możemy znaleźć wzór na współczynnik aktywności składnika nominalnego, a dalej znaleźć nadmiar energii swobodnej z wzoru:

$$r^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

2.3.3. Nadmiar energii.

Energia $\{U\}$ mieszaniny rzeczywistej w przypadku dwu samoasocjujących składników, jest dana jako:

$$/2.3.-12/ \quad \{U\} = n_A u_A + n_B u_B + \sum_{\substack{i=0 \\ i+j \geq 2}}^1 \sum_{j=0}^n n_{A_i B_j} u_{A_i B_j}$$

wobec zależności /2.2.24/ i /2.2.24', powyższy wzór przepisze-
ma jako:

$$/2.3.-13/ \quad \{U\} = n_1 u_A + n_2 u_B + \sum_1^l \sum_j^m n_{A_1 B_j} \Delta u_{A_1 B_j}$$

gdzie u_k oznacza cząstkowa molową energię składnika k ,

$$\text{a } \Delta u_{A_1 B_j} = u_{A_1 B_j} - (i u_A + j u_B).$$

Z wzorów /2.3.-1/ - /2.3.-3/ znajdziemy przy pomocy równania Gibbsa-Helmholtza cząstkowe molowe energie składników rzeczywistych dane przez:

$$/2.3.-14/ \quad u_A = u_A^{\ominus} + u_A^E$$

$$u_B = u_B^{\ominus} + u_B^E$$

$$u_{A_1 B_j} = u_{A_1 B_j}^{\ominus} + u_{A_1 B_j}^E \quad i + j \geq 2$$

gdzie: u_k^E oznacza cząstkowy molowy nadmiar energii składnika k . Dla mieszanin idealnych lub ogólniej atermalnych nadmiar ten będzie równy zeru, a stąd cząstkowe molowe energie u_k będą równe standardowym energiom molowym u_k^{\ominus} . Wobec tego dla mieszanin atermalnych mamy z wz. /2.3.-13/

$$/2.3.-15/ \quad \{U\} = n_1 u_A^{\ominus} + n_2 u_B^{\ominus} + \sum_1^l \sum_j^m n_{A_1 B_j} \Delta u_{A_1 B_j}^{\ominus}$$

gdzie: $\Delta u_{A_1 B_j}^{\ominus} = u_{A_1 B_j}^{\ominus} - (i u_A^{\ominus} + j u_B^{\ominus})$ i jest standardową energią asocjacji.

Energia molowa mieszaniny nominalnej składników 1 i 2

$u = \{U\} / (n_1 + n_2)$ będzie wtedy równa:

$$/2.3.-16/ \quad u = x_1 u_A^0 + x_2 u_B^0 + \frac{\sum_i \sum_j \Delta u_{A_i B_j}^0 x_{A_i B_j}}{1 + \sum_i \sum_j (i+j-1) x_{A_i B_j}}$$

Stąd znajdziemy energie czystych, nominalnych składników jako równe:

$$/2.3.-17/ \quad u_1^0 = u_A^0 + \frac{\sum_i \Delta u_{A_i}^0 x_{A_i}^0}{1 + \sum_i (i-1) x_{A_i}^0}$$

$$/2.3.-18/ \quad u_2^0 = u_B^0 + \frac{\sum_j \Delta u_{B_j}^0 x_{B_j}^0}{1 + \sum_j (j-1) x_{B_j}^0}$$

A więc nadmiar energii mieszaniny nominalnej $u^E = u - (x_1 u_1^0 + x_2 u_2^0)$ będzie równy /44//52/ :

$$/2.3.-19/ \quad u^E = \frac{\sum_i \sum_j \Delta u_{A_i B_j}^0 x_{A_i B_j}}{1 + \sum_i \sum_j (i+j-1) x_{A_i B_j}}$$

$$- \frac{\sum_i \Delta u_{A_i}^0 x_{A_i}^0}{1 + \sum_i (i-1) x_{A_i}^0} \cdot x_1 - \frac{\sum_j \Delta u_{B_j}^0 x_{B_j}^0}{1 + \sum_j (j-1) x_{B_j}^0} \cdot x_2$$

W przypadku roztworów nieaternalnie zasocjowanych do wzoru /2.3.-19/ dołączyć możemy człon opisujący udział oddziaływań residualnych.

2.3.4. Nadmiar objętości.

Objętość mieszaniny składników rzeczywistych $\{V\}$ tworzących mieszaninę idealną lub atermalną będzie równa:

$$/2.3.-20/ \quad \{V\} = n_A v_A^0 + n_B v_B^0 + \sum_1 \sum_j n_{A_1 B_j} v_{A_1 B_j}^0$$

Stąd, w analogiczny sposób jak to było pokazane dla nadmiaru energii, znajdujemy objętości molowe czystych, nominalnych składników jako równe:

$$/2.3.-21/ \quad v_1^0 = v_A^0 + \frac{\sum_1 \Delta v_{A_1}^0 x_{A_1}^0}{1 + \sum_1 (i-1) x_{A_1}^0}$$

$$/2.3.-22/ \quad v_2^0 = v_B^0 + \frac{\sum_j \Delta v_{B_j}^0 x_{B_j}^0}{1 + \sum_j (j-1) x_{B_j}^0}$$

oraz nadmiar objętości dany analogicznym wzorem jak dla nadmiaru energii

$$/2.3.-23/ \quad v^E = \frac{\sum_1 \sum_j \Delta v_{A_1 B_j}^0 x_{A_1 B_j}^0}{1 + \sum_1 \sum_j (i+j-1) x_{A_1 B_j}^0} - \frac{\sum_1 \Delta v_{A_1}^0 x_{A_1}^0}{1 + \sum_1 (i-1) x_{A_1}^0} \cdot x_1 +$$

$$- \frac{\sum_j \Delta v_{A_1 B_j}^0 x_{B_j}^0}{1 + \sum_j (j-1) x_{B_j}^0} \cdot x_2$$

W przypadku kiedy przyjmujemy standardowe objętości reakcji asocjacji za równe zero, nadmiar objętości składników nominalnych staje się równy zero, a objętości molowe składników nominalnych ^{ich} monomerów są równe sobie.

2.4. Przegląd literatury.

Poniżej przedstawię krótki rys rozwoju pojęcia asocjacji i-modeli roztworów ograniczając się, ze względu na temat pracy, do modeli roztworów tworzonych przez składnik samoasocjujący wykazujący ciągły typ asocjacji i rozpuszczalnik obojętny. Literatura dotycząca zagadnienia jest ogromną i wyczerpujące omówienie wszystkich pozycji miałyby się z celem.

Idea, że odchylenia od doskonałości, zarówno w gazach jak i w cieczach są spowodowane łączeniem się cząsteczek w większe zespoły jest bardzo stara: głosili ją już Boltzmann, Natanson i Thomson ^{145/}. Jednak ich próby zastosowania tej koncepcji w teorii gazów nie były zbyt udane.

Próbie interpretacji odchylen od prawa Raoult'a podjął w 1908 roku Doleżalek ^{146/}, twierdząc, że przyczyną ich jest asocjacja. W celu rozwiązania tego problemu przyjmował, że składniki rzeczywiste roztworu tworzą mieszaninę idealną. Tym samym jako pierwszy wprowadził do teorii roztworów pojęcie idealnej asocjacji. Jednakże tą niezwykle udaną i twórczą ideę usiłował zastosować do interpretacji odchylen we wszystkich mieszaninach nieelektrolitów, bez względu na to czy budowa chemiczna składników warunkowała asocjację czy nie.

Prawie do lat czterdziestych modele roztworów zasocjowanych opisywały mieszaniny, w których zakładano istnienie jednego lub co najwyżej dwu multimerów. Dopiero Lassetre ^{147/} w 1937 roku wprowadził pojęcie "ciągłej asocjacji", w wyniku której w roztworze występować może nieograniczona liczba rodzajów ^{as} asocjatów. Już w latach trzydziestych zdano sobie sprawę, że same różnice w długości cząsteczek mogą być źródłem odchylen od doskonałości. Dlatego bardzo istotnym stało się uwzględnienie tego efektu przez modele roztworów zasocjowanych.

Matematyczny opis własności termodynamicznych mieszaniny składników rzeczywistych umożliwiły liczne w latach czterdziestych prace z mechaniki statystycznej polimerów, a przede wszystkim prace Mayera^{/18/}, Hugginsa^{/19/} i Flory^{/20/} oraz prace Tobolskiego i Blatza^{/22/} i prace Flory^{/21/} o równowadze rozdziału różnych rodzajów polimerów. Wynikiem tych prac było znalezienie wzoru na nadmiar swobodnej energii wieloskładnikowej mieszaniny polimerów, znanego pod nazwą wzoru Flory-Hugginsa^{/13/}, wz. / 2.1.-3 /. Zastosowanie tego wzoru w termodynamice roztworów zasocjowanych do opisanego nadmiaru swobodnej energii mieszaniny składników rzeczywistych było niezwykle płodne i stało się podstawą wielu doskonałych prac.

Wprowadzenie do teorii roztworów modelu ciągłej asocjacji wymagało założeń co do korelacji kolejnych stałych asocjacji w zależności od stopnia asocjacji multimeru. Niektórzy jednak badacze przyjmowali szereg odrębnych stałych dla każdego rodzaju multimeru^{/23/ - /26/}. Rzeczową dyskusję i porównanie tego rodzaju metod dali White i Kilpatrick^{/25/}. Już jednak Lassetre zaproponował model idealnie zasocjowany, w którym szereg kolejnych stałych asocjacji był korelowany tylko dwoma parametrami. Szczególnym przypadkiem powyższego był model, w którym wszystkie kolejne klasyczne stałe asocjacji były równe sobie. Mecke i Kemper^{/27/} zaproponowali, by w modelu tego typu przyjąć nieskończenie wielką ilość rodzajów asocjacji. Założenie to jest doskonałym "chwytem matematycznym" pozwalającym na uproszczenie wyrażeń zawierających sumy o skończonej ilości członów przez dużo prostsze wyrażenia graniczne uzasadnione tym, że szeregi te są szybko zbieżne /co zresztą zauważył już sam Lassetre/.

Jak jednak wykazały liczne prace eksperymentalne ze spektroskopii alkoholi stała dimeryzacji alkoholi nie wykazujących przeszkody sterycznej powinna być w modelu Mecke-Kemptera niższa od stałej dla dalszych multimerów^{/28/}. Model asocjacji przewidujący taką możliwość zaproponowali Coggeshall i Saier^{/9/}. Uzasadnienie, że tak musi być istotnie dała Sarolea-Mathot^{/29/} na prostym, opartym na teorii siatki modelu.

Termodynamiczne własności modelu roztworu idealnie zasocjowanego typu Mecke-Kemptera wyczerpująco analizował Kehiaian^{/30/} i stosował z powodzeniem do interpretacji własności termodynamicznych układu anilina - toluen^{/31/}. Rećko natomiast analizował nadmiary pojemności cieplnej reprezentowane przez jedno- i dwu-parametrowy model roztworu idealnie zasocjowanego typu Mecke-Kemptera i porównywał z danymi eksperymentalnymi układów tworzonych przez alkohole z n-alkanami^{/32/}.

Wolf i współpracownicy badali nadmiary swobodnej entalpii układów n-amin z n-alkanami^{/33/ - /35/}, stwierdzając, że układy te mogą być opisane przy pomocy modeli roztworów idealnie zasocjowanych. Stosowany przez nich model zawierał tylko kilka kolejnych, ale niezależnie dobieranych stałych asocjacji.

Buchowski^{/36/} badał termodynamiczne własności roztworów n-amin z n-alkanami przy pomocy dwuparametrowego modelu idealnie zasocjowanych roztworów typu Mecke-Kemptera. Autor stwierdza, że model idealnej asocjacji może być stosowany do tego typu układów tylko w ograniczonym zakresie temperatur i dla pewnych układów homomorficznych.

Ginell^{/38/} badając kinetykę procesu asocjacji wyprowadził jednoparametrowy model asocjacji innego typu: kolejne stałe asocjacji tworzą malejący szereg: $K_{i,i-1} = \frac{1}{i-1} K$. Ginell i Shurgan^{/37//39/} rozszerzyli następnie ten model na dwuparametrowy

odróżniając stałą dimeryzacji. Tobolsky rozwinął dalej ten model ^{140/} i stosował go do badania asocjacji z benzimidiazolu i 2-n-butylebenzimidiazolu ^{141/}. Buchowski badał multimeryzację w kwasie n-nitrobenzoesowym przy pomocy dwuparametrowego modelu podobnego typu ^{15a/}.

Saroles-Methot ^{129/} w swej doskonałej pracy przedyskutowała wpływ uwzględnienia efektu wielkości cząsteczek na wartości funkcji nadmiarowych reprezentowanych przez model roztworu sternalnie zasocjowanego. Porównała ona dane eksperymentalne nadmiaru swobodnej entalpii i nadmiaru entalpii układu tworzonego przez metanol z CCl_4 i porównała z danymi modelowymi obliczonymi dla dwuparametrowych modeli idealnie zasocjowanego i atermalnie zasocjowanego wykorzystując wartości stałych asocjacji oszacowane z danych spektroskopowych. Wykazała ona, że w przypadku kiedy brane są pod uwagę efekty wielkości cząsteczek nie może nie być uwzględniony wpływ oddziaływań residualnych.

Wiehe i Bagley ^{142/} w oparciu o wzór Flory ^{121/113/}, wz. /2.2.-1/ skonstruowali jednoparametrowy model roztworu sternalnie zasocjowanego, w którym wszystkie kolejne klasyczne stałe asocjacji wyrażone w ułamkach objętościowych są równe. Model ten referowany będzie w tej pracy jako model roztworu sternalnie zasocjowanego typu Mecke-Kempera. Wzór na nadmiar swobodnej entalpii podany przez nich jest zgodny z wzorem wyprowadzonym w tej pracy, natomiast wzór na nadmiar entalpii posiada dodatkowy człon związany z założoną przez autorów temperaturową zależnością parametru wielkości cząsteczek, co stanowi jednak niekonsekwencję wobec stosowanej teorii roztworów sternalnych.

Model ten stosują do korelowania danych równowag ciecz-para roztworów tworzonych przez alkohole i rozpuszczalniki obojętne, zamiast stosowanych wielomianów typu Redlicha-Kistera czy wzorów Wilsona, które okazały się nieodpowiednie dla tej klasy mieszanin. Ze względu jednak na zaniedbanie udziału oddziaływań residualnych autorzy chcąc uzyskać zgodę z danymi eksperymentalnymi musieli dobierać wartości parametrów wielkości cząsteczek r i to dużo wyższe od wynikających ze stosunku objętości molowej składników roztworu.

Modele roztworów atermalnie zasocjowanych badał również Laemann^{144/ - 146/}, który rozpatrywał ogólny przypadek mieszanki dwu samoasocjujących składników, podobny jak rozpatrzony w tej pracy /część 3.1./ . Jednak jego prace ograniczały się do wyprowadzenia współczynników aktywności składników rzeczywistych a obliczenia modelowe objęły tylko zbadanie współczynnika aktywności monomeru w pewnych granicznych przypadkach m.in. w roztworach rozcieńczonych. Laemann w ostatniej ze swoich prac tej serii^{146/} uwzględnił udział oddziaływań residualnych. Jednak wyniki swoich prac nie porównywał z danymi eksperymentalnymi, a podane przez niego wzory były zbyt skomplikowane dla praktycznego ich wykorzystania.

Udział oddziaływań residualnych uwzględniany najczęściej był przez dodanie do wzoru na nadmiar energii swobodnej członu poprawkowego, który stanowił nadmiar entalpii dany w postaci wzoru typu Scatharda-Hildebrandta^{147/ - 149/}

$$(\overset{u}{E})_{res} = \varphi_1 \varphi_2 (x_1 r_1 + x_2 r_2) \beta_{12}^{(u)}$$

Bardziej realistyczne podejście dali Renon i Prausnitz^{150/}, którzy przyjęli temperaturową zależność parametru oddziaływań

residualnych we wzorze na nadmiar swobodnej entalpii, odróżniając parametr dla nadmiaru entalpii.

Oba czony, fizyczny /residualny/ i chemiczny przyjmowano jako addytywne i niezależne :

$$z^E = (z^E)_{\text{chem.}} + (z^E)_{\text{fiz.}}$$

Pogląd ten podważył Stecki ^{151/}, który pokazał, że w pewnych przypadkach zauważa się wyraźny wpływ oddziaływań residualnych na część chemiczną. Zostało to udowodnione na prostym ale konsyistentnym modelu regularnie zasocjowanym. Jednak w przypadku modeli roztworów niesternalnie zasocjowanych, w których oddziaływanie residualne opisane są wzorem podanego wyżej typu obie części: chemiczna i fizyczna są addytywne i niezależne. ^{155/}

Poniżej omówię najważniejsze prace dotyczące modeli roztworów niesternalnie zasocjowanych, wyprowadzonych w oparciu o wzór Flory-Hugginsa na nadmiar entalpii swobodnej roztworu rzeczywistego.

Kretschmer i Wiehe ^{147/} przedstawili model roztworu, w którym kolejne klasyczne stałe asocjacji wyrażone w stężeniach molowych /mol /litr/ są równe sobie. Ten typ zależności jest równoważny malejącemu szeregowi kolejnych termodynamicznych stałych: $K_{i,i-1} = K \frac{1}{i-1}$ podanemu przez Ginella. *Oparty na* ten model części chemicznej referowany będzie dalej w tej pracy jako model roztworu sternalnie zasocjowanego typu Kretschmer-Wiehe. Część residualna do nadmiaru swobodnej entalpii opisana została prosto wzorem na nadmiar energii, tak jak to wspomniano wyżej. Wyprowadzone zostały wzory na współczynniki aktywności, nadmiar swobodnej entalpii i nadmiar entalpii. Model zastosowany został do roztworów tworzonych przez alkohole z rozpuszczalnikami niepolarnymi, obliczone zostały stałe asocjacji

i parametry oddziaływań residualnych dla badanych układów.

Model tego typu stosowany był również przez Popouška i współpracowników ^{149/} do mieszanin alkoholi z CCl_4 . Benon i Preusnitz ^{150/} usiłowali sprawdzić niesternalnie zastosowany model Kretschmera-Wiehe w zastosowaniu do dużo większej liczby układów tworzonych przez alkohole i rozpuszczalniki obejmujący pragnąc jednocześnie skorelować dane nadmiaru swobodnej entalpii i nadmiaru entalpii jako funkcje składu i temperatury. Zmierz ten jednak pokrzyżowały błędy w wyprowadzeniu wzoru na część chemiczną nadmiaru entalpii, która to część powinna być identyczna z podaną przez Kretschmera i Wiehego ^{147/}. Stąd demonstrowane na licznych wykresach doskonała zgodność obliczonych danych z danymi eksperymentalnymi w kilku temperaturach okazała się niestety złudna /por. erratę ^{150/} oraz ^{152/} /.

Hwe i Ziegler ^{148/} podali model roztworu będący rozwinięciem modelu Kretschmera-Wiehego, wprowadzając stałą dimeryzacji niezależną od korelacji dalszych stałych podobnie jak to przyjęli Ginell i Shargen ^{139/} oraz Tobolsky ^{141/}. Udział oddziaływań residualnych do nadmiaru swobodnej entalpii przyjęli za równy udziałowi do nadmiaru entalpii. Model ten zastosowali do korelacji nadmiaru swobodnej entalpii i nadmiaru entalpii jako funkcji składu w szerokim zakresie temperatur. Obliczone zostały parametry roztworu: stała asocjacji, entalpia wiązania wodorowego oraz parametr udziału oddziaływań residualnych do nadmiaru entalpii. Jednakże, przez to nie zawierają porównania odwracalności danych eksperymentalnych przy pomocy modelu, w szczególności dla c_p^E , w całym zakresie stężeń, nie mówiąc już o przewidywaniu wartości

funkcji nadmierowych dla innych układów.

Na zakończenie chciałbym wspomnieć o ostatnich pracach Wiehego ^{143/}, ^{153/}, który modele rozwarów zesocjowanych stosuje z dobrymi wynikami do korelacji danych równowag ciecz-pary układów dwa- i trójskładnikowych. Wspomnieć również należy o pracy Kohlera ^{154/}, który badał nadmiary swobodnej entalpii mieszanin fenolu z CCl_4 stosując model regularnie zesocjowany uwzględniający możliwość cyklizacji.

3. Ogólne własności roztworów atermalnie zasocjowanych.

3.1. Roztwory tworzone przez dwa składniki zasocjowane.

3.1.1. Założenia podstawowe.

Rozważony tu został przypadek ogólny roztworu tworzonego przez dwa składniki o nieokreślonym chemicznym typie asocjacji. Podstawowym będzie założenie określające termodynamiczny typ roztworu tworzonego przez składniki rzeczywiste. Przyjmujemy, że mieszanina składników rzeczywistych tworzy mieszaninę atermalną^{/13/}. Nadmiar energii tej mieszaniny jest równy zeru

$$/3.1.1.-1/ \quad \{u^E\} = 0$$

a nadmiar swobodnej energii, w tz. przybliżeniu Flory'ego^{/13/} jest dany prostym wzorem:

$$/3.1.1.-2/ \quad \{r^E/RT\} = -\{s_v^E/R\} = -\sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i}$$

gdzie: $\varphi_i = x_i r_i / \sum_{j=1}^k x_j r_j$ jest ułamkiem objętościowym,
 x_i ułamkiem molowym składnika i , r_i - ilością segmentów cząsteczki składnika i .

Przyjęcie modelu atermalnego dla opisu termodynamiki roztworu składników rzeczywistych pozwala na uwzględnienie efektu wielkości cząsteczek przez modele roztworów atermalnie zasocjowanych w odróżnieniu od modeli idealnie zasocjowanych i regularnie zasocjowanych. Umożliwia to badanie funkcji nadmiarowych w seriach roztworów tworzonych przez składniki szeregów homologicznych.

Wyprowadzone w tej pracy wzory odniesione będą do stałej objętości $v = \text{const.}$, konsekwentnie do leżącej u podstaw teorii siatkowej. Dlatego też stosowany zazwyczaj warunek addytywności objętości molowej multimerów względem tworzących go monomerów:

$$/3.1.1.-4/ \quad v_{A_1 B_j}^{\circ} = i v_A^{\circ} + j v_B^{\circ}$$

lub innymi słowy, założenie równej zeru standardowej objętości reakcji multimeryzacji:

$$3.1.1.-5/ \quad \Delta v_{A_1 B_j}^{\circ} = v_{A_1 B_j}^{\circ} - (i v_A^{\circ} + j v_B^{\circ}) = 0$$

będzie spełnione.

Założenie /3.1.1.-4/ stosowane w warunkach stałego ciśnienia pociąga za sobą dość nieprzyjemny w skutkach wynik: konieczność równego zera nadmiaru objętości $v^E = 0$. Niemniej, przynajmniej formalnie założenie to pozwala ominąć trudności związane z zastosowaniem wzorów modelowych do danych eksperymentalnych pod stałym ciśnieniem. Najpoważniejszą zaletą tego założenia są ^zznane uproszczenia wzorów, umożliwiające jak to zobaczymy dalej rozwiązanie równań działania nas poszczególnych modeli roztworów jak i wyprowadzenie w postaci jawnej prostych stosunkowo wzorów na modelowe termodynamiczne funkcje nadmiarowe.

Tak jak już napisałem wyżej, w stałej objętości spełniony będzie warunek /3.1.1.-4/ bez implikacji w postaci żądania od badanych układów równego zera nadmiaru objętości. Jednakże powstaje wtedy problem oszacowania z danych eksperymentalnych funkcji nadmiarowych przy stałym ciśnieniu wartości tych

funkcji w stałej objętości. W przypadku jeśli takie oszacowanie nie będzie mogło być z pewnych względów zrobione, koniecznym byłoby założenie "a priori", że charakter matematyczny wypro-
wadzonych funkcji nie zmienia się lub przynajmniej tylko niez-
nacznie, a zmieniają się tylko wartości dopasowywanych para-
metrów i tym samym wzory te mogą służyć jako wzory korelacyjne
również dla danych przy stałym ciśnieniu.

Niemniej jednak, gdzie to będzie możliwe, podane będą rów-
nież wzory ogólniejsze, przyjmujące różną od zera standardową
objętość reakcji asocjacji $\Delta v_{A_1 B_j}^0$.

3.1.2. Współczynniki aktywności składników rzeczywistych.

Nadmiar potencjału chemicznego μ_i^E składnika i można
obliczyć łatwo ze wzoru

$$\mu_i^E = f^E + \frac{Df^E}{Dx_i} - \sum_{j=1}^k x_j \frac{Df^E}{Dx_j}$$

gdzie D/Dx jest operatorem różniczkowym Rowlinsona^{156/}. Stąd
ze wzoru /3.1.1.-2/ otrzymujemy na nadmiar potencjału chemicz-
nego składnika:

$$/3.1.2.-1/ \quad \mu_i^E/RT = \ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i}$$

Wzór /3.1.2.-1/ przepisujemy zamieniając indeks dolny i przez
 $A_i B_j$ otrzymamy:

$$/3.1.2.-2/ \quad \ln \gamma_{A_i B_j} = \ln \frac{\varphi_{A_i B_j}}{x_{A_i B_j}} + 1 - \frac{\varphi_{A_i B_j}}{x_{A_i B_j}}$$

$$i+j \geq 1, \quad i, j = 0, 1, 2, \dots, k$$

W szczególności dla monomerów A i B mamy odpowiednio w mieszaninie:

$$/3.1.2.-3/ \quad \ln \tau_A = \ln \frac{\varphi_A}{x_A} + 1 - \frac{\varphi_A}{x_A}$$

$$/3.1.2.-4/ \quad \ln \tau_B = \ln \frac{\varphi_B}{x_B} + 1 - \frac{\varphi_B}{x_B}$$

i w czystych nominalnych składnikach samoasocjujących 1 i 2 :

$$/3.1.2.-5/ \quad \ln \tau_A^0 = \ln \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} + 1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0}$$

$$/3.1.2.-6/ \quad \ln \tau_B^0 = \ln \frac{\varphi_B^0}{x_B^0} + 1 - \frac{\varphi_B^0}{x_B^0}$$

Wzór /3.1.2.-2/ można przepisać, kładąc $\varphi_{A_i B_j} / x_{A_i B_j}$ z wz. /3.1.3.-7/, w postaci:

$$/3.1.2.-7/ \quad \ln \tau_{A_i B_j} = \ln \tau_A - \ln \frac{r_B}{r_A} + \frac{i r_A - j r_B}{r_A} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A}$$

lub

$$/3.1.2.-8/ \quad = \ln \tau_B + \ln \frac{r_B}{r_A} - \frac{j r_B - i r_A}{r_B} \cdot \frac{\varphi_B}{x_B}$$

gdzie: $i+j \geq 1$ $i, j = 0, 1, \dots, k$

3.1.3. Stechiometria.

Wobec /3.1.1.-5/, otrzymamy z wzoru /2.3.-4/, że molowa objętość składnika nominalnego i monomeru stają się równe:

$$/3.1.3.-1/ \quad a/ \quad v_1^0 = v_A^0 \quad b/ \quad v_2^0 = v_B^0$$

Wtedy parametr wielkości cząsteczek, określony wz. /2.2.-28/ będzie równy:

$$/3.1.3.-2/ \quad r = r_{21} = r_{BA} = \frac{v_B^0}{v_A^0}$$

Jeżeli, zgodnie z teorią siatki, każdą molekułę typu i podzielimy na r_1 równych segmentów, wtedy:

$$/3.1.3.-3/ \quad r = \frac{r_B}{r_A}$$

gdzie: r_B i r_A są ilościami segmentów odpowiednio monomeru A i monomeru B.

Dalszą konsekwencją wz. /3.1.1.-5/ jest znaczne uproszczenie zależności łączącej nominalne i rzeczywiste ułamki objętościowe:

$$/3.1.3.-4/ \quad \varphi_1 = \sum_{i=1}^m \varphi_{A_i} + \frac{\varphi_A}{x_A} \sum_{ij} x_{A_i B_j}$$

$$/3.1.3.-5/ \quad \varphi_2 = \sum_{j=1}^m \varphi_{B_j} + \frac{\varphi_B}{x_B} \sum_{ij} x_{A_i B_j}$$

gdzie: \sum_{ij} rozciągnięta jest na wszystkie heteromultimery $A_i B_j$ ($i+j > 1$).

Wprowadzę teraz pewne wzory pomocnicze, które stosowane będą w wyprowadzeniach dalszych wzorów.

W ogólnym przypadku, dla $\Delta v_{A_i B_j}^0 \neq 0$, stosunek ułamka objętościowego i molowego składnika rzeczywistego jest równy:

$$/3.1.3.-6/ \quad \frac{\varphi_{A_1 B_j}}{x_{A_1 B_j}} = 1 \cdot \frac{\varphi_A}{x_A} + j \frac{\varphi_B}{x_B} + \frac{\Delta v_{A_1 B_j}^{\circ}}{v_A^{\circ}} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A}$$

skład, kładąc /3.1.1.-5/ otrzymamy:

$$/3.1.3.-7/ \quad \frac{\varphi_{A_1 B_j}}{x_{A_1 B_j}} = 1 \cdot \frac{\varphi_A}{x_A} + j \frac{\varphi_B}{x_B} \\ = \frac{iv_A^{\circ} + jv_B^{\circ}}{v_A^{\circ}} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A}$$

wobec:

$$/3.1.3.-8/ \quad \frac{\varphi_B}{x_B} = r \frac{\varphi_A}{x_A}$$

Z wz. /3.1.3.-7/ znaleźć możemy wzór na stosunek ułamka objętościowego i molowego monomeru A:

$$/3.1.3.-9/ \quad \frac{\varphi_A}{x_A} = v_A^{\circ} \sum_{ij} \frac{\varphi_{A_1 B_j}}{iv_A^{\circ} + jv_B^{\circ}}$$

gdzie suma \sum_{ij} rozciągnięta jest na wszystkie multimery $A_1 B_j$ ($i+j > 1$, $i, j = 0, 1, 2, \dots$).

3.1.4. Równowaga chemiczna.

Z ogólnego wzoru na termodynamiczną stałą asocjacji K_{1j} multimeru $A_1 B_j$, wz./2.2.-4/, kładąc współczynniki aktywności składników rzeczywistych dane wzorami /3.1.2.-2/ - /3.1.2.-4/ otrzymamy:

$$/3.1.4.-1/ \quad K_{1j} = K_{1j}^{(\varphi)} \exp \left\{ v_{ij} + i \left(\varphi_A / x_A \right) + j \left(\varphi_B / x_B \right) + \right. \\ \left. - \left(\varphi_{A_1 B_j} / x_{A_1 B_j} \right) \right\}$$

gdzie: $v_{1j} = 1 - i - j$, a stała $K_{1j}^{(\varphi)}$ jest klasyczną stałą asocjacji wyrażoną w ułamkach objętościowych, wz. / 2.2.-11 /.

Wzór ten, wobec /3.1.3.-6/ przepisujemy w postaci:

$$/3.1.4.-2/ \quad K_{1j} = K_{1j}^{(\varphi)} \exp \left\{ v_{ij} - \frac{\Delta v_{A_1 B_j}^0}{v_A^0} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A} \right\}$$

Zauważymy, że jeśli spełniony jest warunek /3.1.1.-5/ to powyższy wzór redukuje się do wzoru:

$$/3.1.4.-3/ \quad K_{1j} = K_{1j}^{(\varphi)} \cdot y_{1j}$$

Stała termodynamiczna staje się wtedy wprost proporcjonalna do stałej klasycznej, $K_{1j}^{(\varphi)}$ wyrażonej w ułamkach objętościowych. W ten sposób stała klasyczna $K_{1j}^{(\varphi)}$ jest dla tej klasy modeli rzeczywiście stała w całym zakresie stężeń. Podobnie jak w roztworach idealnie zasocjowanych, kiedy to klasyczna stała wyrażona w ułamkach molowych: $K_{1j}^{(x)}$ jest równa stałej termodynamicznej.

3.1.5. Współczynniki aktywności składników nominalnych.

Współczynniki aktywności składników nominalnych znajdziemy łatwo z ogólnych wzorów podanych poprzednio w cz. 2, wz. / 2.5 - 10 / i wz. / 2.3.-11/, podstawiając współczynniki aktywności odpowiednich składników rzeczywistych dane wzorem /3.1.2.-7/. Otrzymamy wtedy:

$$/3.1.5.-1/ \quad \ln \gamma_1^{\text{ath. ass}} = \ln \frac{\varphi_A}{x_1 \varphi_A^0} + \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{\varphi_A}{x_A}$$

$$/3.1.5.-2/ \quad \ln \gamma_2^{\text{ath. ass}} = \ln \frac{\varphi_B}{x_2 \varphi_B^0} + \frac{\varphi_B^0}{x_B^0} - \frac{\varphi_B}{x_B}$$

Nadmiar swobodnej energii znajdujemy wtedy jako:

$$r^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Współczynniki aktywności w rozcieńczeniu nieskończonym określimy znajdując granice

$$/3.1.5.-3/ \quad \text{a/} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\varphi_A}{x_1} = \frac{\tau_A}{\tau_B};$$

$$\text{b/} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\varphi_A}{x_A} = \frac{\tau_A}{\tau_B} \frac{\varphi_B^0}{x_B^0}$$

oraz analogicznie

$$/3.1.5.-4/ \quad \text{a/} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\varphi_B}{x_2} = \frac{\tau_B}{\tau_A}$$

$$\text{b/} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\varphi_B}{x_B} = \frac{\tau_B}{\tau_A} \frac{\varphi_B^0}{x_B^0} \quad A$$

Zatem, z wz. /3.1.5.-1/ i /3.1.5.-2/ otrzymamy odpowiednio na szukane graniczne wartości współczynników aktywności wzory:

$$\ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass}} = \ln \frac{r_A}{r_B \varphi_A^{\circ}} + \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} - \frac{r_A}{r_B} \cdot \frac{\varphi_B^{\circ}}{x_B^{\circ}}$$

$$\ln (\gamma_1)_{x_2=0}^{\text{ath. ass}} = \ln \frac{r_A}{r_A \varphi_B^{\circ}} + \frac{\varphi_B^{\circ}}{x_B^{\circ}} - \frac{r_B}{r_A} \cdot \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}}$$

które przepisać możemy, kładąc r dane wz. /3.1.3.-3/, otrzymując:

$$\ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass}} = \ln \frac{1}{r \varphi_A^{\circ}} + \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\varphi_B^{\circ}}{x_B^{\circ}}$$

$$\ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass}} = \ln \frac{r}{\varphi_B^{\circ}} + \frac{\varphi_B^{\circ}}{x_B^{\circ}} - r \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}}$$

We wzorach tych wydzielić możemy część związaną z granicznymi współczynnikami aktywności mieszaniny atermalnej, niezasocjowanej

$$\text{/3.1.5.-5/} \quad \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath}} = \ln \frac{1}{r} + 1 - \frac{1}{r}$$

$$\text{/3.1.5.-6/} \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath}} = \ln r + 1 - r$$

otrzymując:

$$\begin{aligned} \text{/3.1.5.-7/} \quad \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass}} &= \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath}} - \ln \varphi_A^{\circ} + \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} - 1 + \\ &+ \frac{1}{r} \left(1 - \frac{\varphi_B^{\circ}}{x_B^{\circ}} \right) \end{aligned}$$

$$/3.1.5.-8/ \quad \ln \left(r_2 \right)_{x_2=0}^{\text{ath. ass}} = \ln \left(r_2 \right)_{x_2=0}^{\text{ath}} - \ln \varphi_B^{\circ} + \frac{\varphi_B^{\circ}}{x_B^{\circ}} - 1 + \\ + r \left(1 - \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} \right)$$

Zauważmy jeszcze, że w przypadku kiedy oba monomery A i B są takiej samej wielkości t.z. kiedy parametr $r=1$, wtedy iloczyn tych współczynników jest równy:

$$/3.1.5.-9/ \quad \left[\left(r_1 \right)_{x_1=0}^{\text{ath. ass}} \cdot \left(r_2 \right)_{x_2=0}^{\text{ath. ass}} \right]_{r=1} = \frac{1}{\varphi_A^{\circ} \varphi_B^{\circ}}$$

3.2. Roztwory tworzone przez składnik zasocjowany i rozpuszczalnik obojętny.

W części tej opisano ogólną klasę modeli roztworów atermalnie zasocjowanych złożonych ze składnika samoasocjującego i rozpuszczalnika obojętnego, w której chemiczny typ asocjacji składnika samoasocjującego pozostaje nadal nieokreślony.

Podano tu wzory opisujące równowagę chemiczną oraz wzory na funkcje nadmiarowe i ich cząstkowe molowe wielkości w roztwie nieskończonym. Stanowią one naturalną konsekwencję wzorów opisanej powyżej ogólniejszej klasy modeli roztworów atermalnie zasocjowanych, tworzonych przez dwa składniki samoasocjujące.

Podane zostaną również pewne ogólne własności wynikające z podanych tu wzorów, wspólne całej klasie modeli roztworów atermalnie zasocjowanych omawianego typu. Dytoczą one w szczególności serii mieszanin typu $/A, H_1/$ tworzonych przez dany składnik samoasocjujący z przedstawicielami szeregu homologicznego składników obojętnych.

Materiał podany w tej części stanowić będzie podstawę do wyprowadzenia odpowiednich wzorów modeli atermalnie zasocjowanych przedstawionych w dalszej części pracy jak i dyskusji funkcji nadmiarowych reprezentowanych przez te modele.

3.2.1. Równowaga chemiczna.

W roztworze tworzonym przez składnik zasocjowany o asocjacji typu ciągłego i rozpuszczalnik obojętny, przebiegają tylko reakcje samoasocjacji, wśród których wyróżniamy a/ podstawowe, wz. /2.2.-2/ i b/ kolejne, wz. /2.2.-3/ reakcje samoasocjacji:



Wobec tego, kładąc $j=0$ w ogólnym wzorze na termodynamiczną stałą asocjacji K_{1j} /3.1.4.-2/, otrzymamy wzór na termodynamiczną podstawową stałą asocjacji K_1 :

$$\text{/3.2.1.-1/} \quad K_1 = K_1^{(\varphi)} \exp \left\{ \nu_1 - \frac{\Delta v_i^0}{v_A^0} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A} \right\} \quad (i \geq 2)$$

gdzie: $\nu_1 = 1-i$, a $K_1^{(\varphi)}$ jest klasyczną podstawową stałą samoasocjacji określoną wz. /2.2.-12a/.

Termodynamiczną kolejną stałą izomultimeryzacji $K_{1,i-1}$ wyprowadzimy opierając się na definicji tej stałej, wz. /2.2.-6/ i podstawiając współczynniki aktywności odpowiednich składników rzeczywistych z wz. /3.1.2.-2/ - /3.1.2.-4/, wobec wz. /3.1.3.-6/

$$\text{/3.2.1.-2/} \quad K_{1,i-1} = K_{1,i-1}^{(\varphi)} \exp \left\{ -1 - \frac{\Delta v_{i,i-1}^0}{v_A^0} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A} \right\} \quad i \geq 2$$

gdzie: $\Delta v_{i,1-1}^0 = v_{A_1}^0 - (v_A^0 + v_{A_{1-1}}^0)$ a $K_{1,1-1}^{(\varphi)}$ jest klasyczną kolejną stałą asocjacji zdefiniowaną wz. /2.2.-12b/.

Tak jak w przypadku ogólnym, wz. /3.1.4.-3/, przyjęcie równych zeru standardowych objętości reakcji samoasocjacji we wzorach /3.2.1.-1/ i /3.2.1.-2/ prowadzi do prostej proporcjonalności stałych klasycznych względem stałych termodynamicznych:

$$/3.2.1.-3/ \quad a/ \quad K_1^{(\varphi)} = e^{-v_1} \cdot K_1$$

$$b/ \quad K_{1,1-1}^{(\varphi)} = e^{-1} K_{1,1-1}$$

Tak więc, w tym przypadku, stałe klasyczne wyrażone w ułamkach objętościowych są stałe niezależnie od składu roztworu tak jak i stałe termodynamiczne.

Zupełnie ogólnie, z definicji klasycznej podstawowej stałej asocjacji $K_1^{(\varphi)}$, wz. /2.2.-12a/, mamy:

$$/3.2.1.-4/ \quad \varphi_{A_1} = K_1^{(\varphi)} \varphi_A^1$$

Sumując po wszystkich składnikach rzeczywistych otrzymamy równanie działania mas w postaci:

$$/3.2.1.-5/ \quad \sum_{i=2}^1 K_1^{(\varphi)} (\varphi_A)^i + \varphi_A - \varphi_1 = 0$$

Podobnie, dla czystego składnika samoasocjującego otrzymamy:

$$/3.2.1.-6/ \quad \sum_{i=2}^1 K_1^{(\varphi)} (\varphi_A^0)^i + \varphi_A^0 - 1 = 0$$

Tak więc, gdy wybrześmy pewien model asocjacji w roztworze, tzn. kiedy przyjmieśmy określoną korelację względem stopnia asocjacji i , suma we wzorach powyżej może być obliczona, a tym samym równania działania mas rozwiązane względem ułamka objętościowego monomeru φ_A i φ_A° . Tak np. jeśli przyjmieśmy model dimeryzacji $l=2$ otrzymujemy z /3.33/ równanie działania mas w postaci równania drugiego stopnia względem φ_A / por. /58/ /. Przykłady dotyczące asocjacji ciągłej $l \rightarrow \infty$, podane są dalej w cz. 4.1. i 4.2.

3.2.2. Stechiometria.

Podane tu wzory obejmują zależności pomiędzy objętościowymi i molowymi ułankami składników rzeczywistych i nominalnych, wynikające z ogólnych wzorów podanych poprzednio w § 2.2.5 i w § 3.1.3. przy założeniu równych zeru standardowych objętości reakcji $\Delta v_{A_1}^\circ = 0$.

Ułamki objętościowe monomeru A i multimeru A_1 będą dane, odpowiednio w czystym składniku zasocjowanym 1 i w mieszaninie, wzorami:

$$/3.2.2.-1/ \quad a/ \quad \varphi_{A_1}^\circ = \frac{i x_{A_1}^\circ}{\sum_k k x_{A_k}^\circ}$$

$$b/ \quad \varphi_{A_1} = \frac{i x_{A_1}}{r \cdot x_B + \sum_k k x_{A_k}}$$

gdzie: $i = 1, 2, \dots, l$, a \sum_k oznacza sumowanie od $k=1$ do $k=l$. Ułamek objętościowy monomeru B składnika obojętnego 2, w mieszaninie, dany jest wzorem:

$$/3.2.2.-2/ \quad \varphi_B = \frac{r x_B}{r x_B + \sum_k k x_{A_k}}$$

Ułamki objętościowe rzeczywiste i nominalne łączyć się będą w tym przypadku szczególnie prostymi wzorami: z wzorów /3.1.3.-4/ i /3.1.3.-5/ otrzymamy:

$$/3.2.2.-3/ \quad a/ \sum_{i=1}^1 \varphi_{A_i} = \varphi_1 \quad b/ \varphi_B = \varphi_2$$

$$/3.2.2.-4/ \quad \sum_{i=1}^1 \varphi_{A_i}^{\circ} = 1$$

Ogólnie wzory pomocnicze /3.1.3-7/ podane poprzednio, przepisze-
my jako:

$$/3.2.2.-5/ \quad a/ \frac{\varphi_{A_i}}{x_{A_i}} = i \frac{\varphi_A}{x_A} \quad b/ \frac{\varphi_B}{x_B} = r \frac{\varphi_A}{x_A}$$

równe dla czystego zasocjowanego składnika:

$$/3.2.2.-6/ \quad a/ \frac{\varphi_{A_i}^{\circ}}{x_{A_i}^{\circ}} = i \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}}$$

$$b/ \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{\varphi_B}{x_B} = r \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}}$$

Z wzorów tych, wz. /3.2.2.-5a/ i /3.2.2.-6b/, wobec wz. /3.2.2.-3b/ i wz. /2.2.28/ znajdziemy wartość stosunku ułamka objętościowego do molowego monomeru składnika zasocjowanego odpowiednio w czystym składniku samoasocjującym i w mieszaninie:

$$/3.2.2.-7a/ \quad \frac{\varphi_A^0}{x_A} = \sum_i \frac{\varphi_A^0}{i}$$

$$/3.2.2.-7b/ \quad \frac{\varphi_A}{x_A} = \frac{\varphi_2}{r} + \sum_i \frac{\varphi_{A_i}}{i}$$

Stosunek ten dla monomeru składnika obojętnego będzie, ze wz. /3.2.2-5b/ i /3.2.2-6b/, równy:

$$/3.2.2.-8/ \quad \frac{\varphi_B}{x_B} = \varphi_2 + r \sum_i \frac{\varphi_{A_i}}{i}$$

$$/3.2.2.-9/ \quad \left(\frac{\varphi_B}{x_B} \right)_{x_1=1} = r \sum_i \frac{\varphi_{A_i}^0}{i}$$

gdzie: \sum_i oznacza sumowanie od $i=1$ do $i=1$.

3.2.3. Nadmiar swobodnej energii f^E .

3.2.3.1. Współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej energii.

Z ogólnych wzorów /3.2.5.-1/ i /3.1.5.-2/ otrzymamy, kładąc $\varphi_B^0 = x_B^0 = 1$, w przypadku kiedy jeden składnik jest obojętny, wzory:

$$/3.2.3.-1/ \quad \ln(\gamma_1)^{ath.ass} = \ln \frac{\varphi_A^0}{x_1 \varphi_A^0} + \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{\varphi_A}{x_A}$$

$$/3.2.3.-2/ \quad \ln(\gamma_2)^{ath.ass} = \ln \frac{\varphi_B}{x_2} + 1 - \frac{\varphi_B}{x_B}$$

We wzorach tych wyodrębnię część odpowiadającą współczynnikiem aktywności mieszaniny atermalnej niezasocjowanej ($\varphi_A^0 = 1$) :

$$/2.2.3.-3/ \quad \ln \gamma_1^{\text{ath}} = \ln (\gamma_1)_{\varphi_A^0=1}^{\text{ath. ass.}} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

$$/3.2.3.-4/ \quad \ln \gamma_2^{\text{ath}} = \ln (\gamma_2)_{\varphi_A^0=1}^{\text{ath. ass.}} = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + 1 - \frac{\varphi_2}{x_2}$$

otrzymując:

$$/3.2.3.-5/ \quad \ln \gamma_1^{\text{ath. ass.}} = \ln \gamma_1^{\text{ath}} + \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_1 \varphi_A^0} - \left(1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} \right) + \\ + \frac{\varphi_1}{x_1} - \frac{\varphi_A}{x_A}$$

$$/3.2.3.-6/ \quad \ln \gamma_2^{\text{ath. ass.}} = \ln \gamma_2^{\text{ath.}} + \ln \frac{\varphi_B}{\varphi_2} + r \left(\frac{\varphi_1}{x_1} - \frac{\varphi_A}{x_A} \right)$$

Ostatni z wzorów, wobec $\varphi_B = \varphi_2$, wz. /3.2.2.-3b/ można przepisać jako:

$$/3.2.3.-7/ \quad \ln \gamma_2^{\text{ath. ass.}} = \ln \gamma_2^{\text{ath.}} + r \left(\frac{\varphi_1}{x_1} - \frac{\varphi_A}{x_A} \right)$$

Wzory na współczynniki aktywności napisane w tej postaci pozwalają na oddzielenie czysto atermalnego efektu składników nominalnych /jaki obserwowaliśmy w mieszaninie niezasocjowanej/, efektu od związanego z asocjacją i wpływem różnic długości cząsteczek multimerów. Dla $\varphi_A^0 \rightarrow 1$ wzory na współczynniki aktywności ściągnają się do wzorów dla mieszaniny atermalnie niezasocjowanej, wz. /3./ i /4/.

Wzór na nadmiar swobodnej energii znajdziemy podstawiając do wzoru:

$$f^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

współczynniki aktywności dane wzorami /5/ i /7/:

$$\begin{aligned} /3.2.3.-8/ \quad (f^E/RT)^{\text{ath. ass}} &= (f^E/RT)^{\text{ath.}} + \left[\ln \frac{\varphi_A}{\varphi_1 \varphi_A^0} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{1}{\varphi_1} \cdot \frac{\varphi_A}{x_A} + \frac{x_2}{x_1} \right] x_1 \end{aligned}$$

gdzie: $(f^E/RT)^{\text{ath.}}$ oznacza nadmiar swobodnej energii mieszaniny atermalnej niezasocjowanej $\varphi_A^0 = 1$, równy:

$$/3.2.3.-9/ \quad (f^E/RT)^{\text{ath.}} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}$$

do którego, dla $\varphi_A^0 \rightarrow 1$, ściąga się wzór /8/.

Rozważmy teraz granicę dla $\varphi_A^0 \rightarrow 0$. Jeżeli w roztworze w wyniku asocjacji tworzy się multimer A_1 lub $l-1$ multimerów A_1 ($i = 2, 3, \dots, l$) i jeśli stała $K_1 \rightarrow \infty$, to można wykazać, że:

$$/3.2.3.-10/ \quad \text{a/} \quad \lim_{K_1 \rightarrow \infty} \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} = 1$$

$$\text{b/} \quad \lim_{K_l \rightarrow \infty} \frac{\varphi_A}{x_A} = \frac{\varphi_1}{x_1} \cdot \frac{x_1 + lx_2}{1}$$

oraz

$$\text{c/} \quad \lim_{K_1 \rightarrow \infty} \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_A^0} = \frac{1}{l} \ln \varphi_1$$

Zatem, na graniczne współczynniki aktywności przy $K_1 \rightarrow \infty$
/lub równoważnie dla $\varphi_A^0 \rightarrow 0$ /

$$/3.2.3.-11/ \quad \ln (\gamma_1)_{\varphi_A^0=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_1)^{\text{ath.}} - \frac{l-1}{l} (\varphi_2 + \ln \varphi_1)$$

$$/3.2.3.-12/ \quad \ln (\gamma_2)_{\varphi_A^0=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_2)^{\text{ath.}} + \frac{l-1}{l} \cdot r \varphi_1$$

Z wzorów tych otrzymujemy na nadmiar swobodnej energii, wzór:

$$/3.2.3.-13/ \quad (f^E/RT)_{\varphi_A^0=0}^{\text{ath. ass.}} = (f^E/RT)^{\text{ath.}} - \frac{l-1}{l} x_1 \ln \varphi_1$$

Wzory te są identyczne, z wzorami publikowanymi wcześniej, dla modelu roztworu atermalnie zasocjowanego typu $A+A_1+B$ ^{57/} (por. również ^{58/}).

W przypadku asocjacji ciągłej: $l \rightarrow \infty$, wobec czego otrzymujemy:

$$/3.2.3.-14/ \quad \ln (\gamma_1)_{\varphi_A^0=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_1)^{\text{ath.}} - (\varphi_2 + \ln \varphi_1)$$

$$/3.2.3.-15/ \quad \ln (\gamma_2)_{\varphi_A^0=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_2)^{\text{ath.}} + r \varphi_1$$

oraz

$$/3.2.3.-16/ \quad (f^E/RT)_{\varphi_A^0=0}^{\text{ath. ass.}} = (f^E/RT)^{\text{ath.}} - x_1 \ln \varphi_1$$

Otrzymaliśmy zatem wynik, dość oczywisty, niemniej wart zapamiętania, że dla modeli roztworów atermalnie zasocjowanych

tworzonych przez składnik samoasocjujący i rozpuszczalnik obojętny, w przypadku asocjacji typu ciągłego, graniczne wartości współczynników aktywności i nadmiaru swobodnej energii dla $\varphi_A^0 \rightarrow 0$ nie zależą od sposobu korelacji stałych asocjacji i tym samym są dla wszystkich modeli tej klasy takie same. Ponadto, warto też zwrócić uwagę na fakt, że dla modeli typu $A+A_1+B$ graniczna wartość $(f^E/RT)_{\varphi_A^0=0}$ jest najmniejsza dla przypadku dimeryzacji ($l=2$) i wzrasta aż do wartości wykazywanej przez modele asocjacji ciągłej kiedy model zakłada tworzenie się nieskończonego meru ($l \rightarrow \infty$).

3.2.3.2. Współczynniki aktywności w rozcieńczeniu nieskończonym.

Z wzorów na współczynniki aktywności, wz./5/ i wz./7/ lub bezpośrednio z ogólnych wzorów, wz. /3.1.5.-7/ i wz. /3.1.5.-8/ na współczynniki aktywności w rozcieńczeniu nieskończonym, /wobec $\varphi_B^0 = x_B^0=1$ / otrzymamy:

$$/3.2.3.-17/ \quad \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath.}} - \ln \varphi_A^0 - \left(1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0}\right)$$

$$/3.2.3.-18/ \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} + r \left(1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0}\right)$$

Gdzie:

$$/3.2.3.-19/ \quad \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath.}} = \ln \frac{1}{r} + 1 - \frac{1}{r}$$

$$/3.2.3.-20/ \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} = \ln r + 1 - r$$

są współczynnikami aktywności w rozcieńczeniu nieskończonym

mieszaniny atermalnej, niezasocjowanej i stanowią wartość graniczną dla $\varphi_A^0 \rightarrow 1$ współczynników mieszaniny atermalnie zasocjowanej.

W granicy dla $\varphi_A^0 \rightarrow 0$, współczynnik aktywności składnika zasocjowanego 1 dąży do nieskończoności:

$$/12.3.-21/ \quad \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass.}} = +\infty$$

natomiast graniczny współczynnik aktywności składnika obojętnego 2, ściąga się do wartości:

$$/3.2.3.-22/ \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} + \frac{r(1-l)}{l}$$

$$\varphi_A^0=0$$

/cf. model $A+A_1+B$ /57/ /58/ /. Dla modelu asocjacji ciągłej / $l \rightarrow \infty$ /, otrzymamy:

$$/3.2.3.-23/ \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} + r$$

$$\varphi_A^0=0$$

albo, po podstawieniu z wz. /20/:

$$/3.2.3.-24/ \quad (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} = e^r$$

$$\varphi_A^0=0$$

Otrzymany wynik, jest dla przypadku $r = 1$:

$$/3.2.3.-25/ \quad \left[(\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} \right]_{r=1} = e$$

$$\varphi_A^0=0$$

identyczny z wzorem podanym przez Desmytera^{/1,59/} dla mieszanin zwanych tu atermalnie zasocjowanymi. Na tej podstawie Desmyter utrzymuje, że podczas gdy w roztworach idealnie zasocjowanych dla "asocjacji nieskończonej" odchylenia od idealności są nieskończenie wielkie, bowiem współczynnik aktywności

$$\left(\gamma_2\right)_{x_2=0}^{\text{id. ass.}} = +\infty, \text{ to w roztworach atermalnie zasocjo-}$$

$$\varphi_A^0=0$$

wanych są skończone. Jak jednak widzimy z wzoru /21/, dla składnika samoasocjującego oba modele prowadzą do odchylen "nieskończenie wielkich", ponieważ te dwie klasy modeli dają w tych warunkach nieskończenie wielką wartość współczynnika aktywności.

Ponadto należy zauważyć, że dla roztworów atermalnie zasocjowanych dla $r \rightarrow \infty$ również współczynnik aktywności składnika obojętnego dąży do wartości nieskończonej:

$$/3.2.3.-26/ \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \left(\gamma_2\right)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} = +\infty$$

$$\varphi_A^0=0$$

Dla ścisłości należy tu jeszcze dodać, że te "nieskończenie wielkie odchylenia" tyczą się tylko wielkości granicznych, zarówno bowiem w modelach idealnie zasocjowanych /cf. ^{/30 b/} / jak i atermalnie zasocjowanych. współczynniki aktywności wewnątrz niedomkniętego przedziału x_1 /0,1/ przyjmują wartości skończone, a stąd również i nadmiar swobodnej energii przyjmuje wartości skończone, wz. /13/.

3.2.3.3. Serie mieszanin typu /A,H₁/.

Serie mieszanin typu /A,H₁/ tworzone są przez dany składnik samoasocjujący i przedstawicieli szeregu homologicznego

składników obojętnych.

W celu zbadania zmian modelowych nadmiaru swobodnej energii, tak jak i również porównania z danymi eksperymentalnymi wprowadzę nową funkcję: różnicę wartości nadmiaru swobodnej energii mieszaniny atermalnie zasocjowanej i mieszaniny atermalnie niezasocjowanej.

$$/3.2.3.-27/ \quad \Delta(f^E/RT) = (f^E/RT)^{ath.ass.} - (f^E/RT)^{ath.}$$

jest ona równa, z wz. /8/ :

$$/3.2.3.-28/ \quad \Delta(f^E/RT)^{ath.ass.} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_A}{\varphi_1 \varphi_A^0} + \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{\varphi_A}{x_A} \cdot \frac{1}{\varphi_1} + \frac{x_2}{x_1} \right]$$

Cząstkowe molowe wartości tej funkcji będą, z wz. /5/ i wz. /7/ równe:

$$/3.2.3.-29/ \quad \Delta \ln(\gamma_1)^{ath.ass.} = \ln(\gamma_1)^{ath.ass.} - \ln(\gamma_1)^{ath.} =$$

$$= \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_1 \varphi_A^0} + \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{\varphi_A}{x_A} - 1 + \frac{\varphi_1}{x_1}$$

$$/3.2.3.-30/ \quad \Delta \ln(\gamma_2)^{ath.ass.} = \ln(\gamma_2)^{ath.ass.} - \ln(\gamma_2)^{ath.} =$$

$$= r \left(\frac{\varphi_1}{x_1} - \frac{\varphi_A}{x_A} \right)$$

Wartości tych funkcji w rozcieńczeniu nieskończonym będą zatem:

$$\begin{aligned} /3.2.3.-31/ \quad \Delta f'_1 &= \Delta \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath. ass.}} \\ &+ \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath.}} = - \ln \varphi_A^0 - \left(1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} \right) \end{aligned}$$

oraz

$$\begin{aligned} /3.2.3.-32/ \quad \Delta f'_2 &= \Delta \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} = \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath. ass.}} \\ &+ \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} = r \cdot \left(1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} \right) \end{aligned}$$

Cząstkowa molowa wartość funkcji $\Delta(r^E/RT)^{\text{ath. ass.}}$ składnika samoasocjującego w rozcieńczeniu nieskończonym $\Delta f'_1$ nie zależy od parametru wielkości cząsteczek r , a tylko od stałej /lub stałych/ asocjacji, a tym samym w serii roztworów typu (A, H_1) seria funkcji $\Delta(r^E/RT)^{\text{ath. ass.}}$ wykazywać będzie wspólną styczną. Natomiast styczna $\Delta f'_1$ przy $x_1=1$ jest wprost proporcjonalna do parametru r .

W granicy dla $r \rightarrow \infty$, dla danej serii $/A, H_1/$, funkcja $\Delta(r^E/RT)^{\text{ath. ass.}}$ staje się liniową funkcją składu:

$$/3.2.3.-33/ \quad \Delta(r^E/RT)_{r=\infty}^{\text{ath. ass.}} = \Delta f'_1 \cdot x_1$$

pokrywają się ze wspólną styczną roztworów tej serii. Zależności te są analogiczne do tych, które wykazuje nadmiar energii u^E i cząstkowe molowe nadmiary energii w rozcieńczeniu nieskończonym /zobacz dalej/.

W granicy dla $\varphi_A^0 \rightarrow 1$, zarówno funkcja $\Delta(r^E/RT)^{\text{ath. ass.}}$ jak i współczynniki $\Delta \ln (\gamma_1)^{\text{ath. ass.}}$ są równe zeru. W granicy $i \Delta \ln (\gamma_2)^{\text{ath. ass.}}$

dla $\varphi_{\Delta}^{\circ} \rightarrow 0$ / $K_1 \rightarrow 0$ / funkcja $\Delta(r^E/RT)$ sth. ass., wobec wz. /2.3/ jest równa:

$$/3.2.3.-34/ \quad \Delta(r^E/RT)_{\varphi_{\Delta}^{\circ}=0} \text{ sth. ass.} = - \frac{1}{1} x_1 \ln \varphi_1$$

W granicy dla $r \rightarrow \infty$, wobec $\varphi_1 \rightarrow 0$, $\Delta(r^E/RT)_{\varphi_{\Delta}^{\circ}=0} \text{ sth. ass.} \rightarrow \infty$

Natemniast nadmiar swobodnej energii $(r^E/RT)_{\varphi_{\Delta}^{\circ}=0}$ dla $r \rightarrow \infty$ dąży do wartości skończonej

$$/3.2.3.-35/ \quad \lim_{r \rightarrow \infty} (r^E/RT)_{\varphi_{\Delta}^{\circ}=0} \text{ sth. ass.} = - (r^H/RT)_{\text{sd.}} = - (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

ale tylko dla przypadku asocjacji ciągłej / $1 \rightarrow \infty$ /.

Maksimum tej funkcji równe jest $(-r^H/RT)_{\text{max.}} = \ln 2$ przy $x_1^{\text{max}}(r) = 0.5$.

Graniczna wartość funkcji, dana wz. /2.49/, jest wspólna całej klasie modeli roztworów aternalnie zasacjowanych i idealnie zasacjowanych /por. model idealnie zasacjowany typu Mecke-Kempera^{/30/} /, w których składnik samzasacjujący wykazuje ciągły typ asocjacji, a składnik drugi jest obojętny.

Przedyskutujemy teraz zmiany nadmiaru swobodnej energii w zależności od zmian temperatury.

Zmiany modelowych funkcji nadmiarowych można jakościowo prześledzić badając zależności tych funkcji od stałej /lub stałych/ asocjacji lub dogodnie badając je jako funkcje ułamka objętościowego monomery φ_{Δ}° . Przypomnijmy, że dla nieskończenie silnej asocjacji $\varphi_{\Delta}^{\circ} = 0$ (co ma miejsce przy odpowiednio niskich temperaturach) i tenduje do $\varphi_{\Delta}^{\circ} = 1$ w granicy dla roztworu

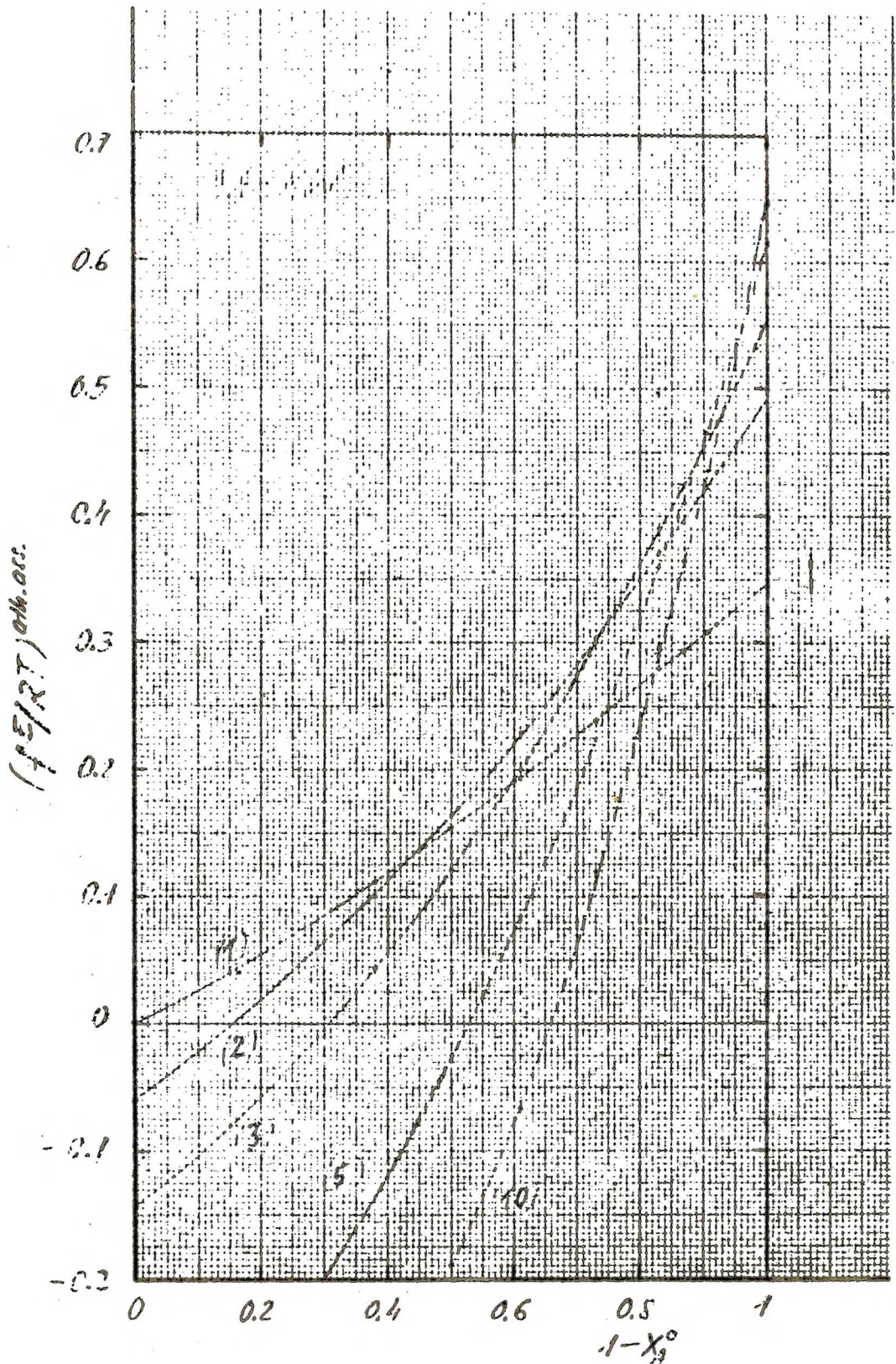
stermalnego niesocjowanego /co może mieć miejsce dla dostatecznie wysokich temperatur/.

Z równania Gibbsa-Helmholtza przepisanego jako:

$$\left[\frac{\partial (f^E/RT)}{\partial (1/T)} \right]_V = u^E$$

znajdziemy, wobec tego, że $u^E > 0$ w przedziale wartości φ_A^0 (0,1), funkcja f^E/RT jest funkcją malejącą zmiennej φ_A^0 , a zatem i temperatury. Dla wartości granicznych $\varphi_A^0 = 0$ i $\varphi_A^0 = 1$ pochodna ta staje się równa zero.

Ponadto z wz./3.2.3-16/ zauważymy, że graniczne wartości funkcji f^E/RT dla $\varphi_A^0 = 0$ są dodatnie i to tym wyższe im wartość parametru r jest wyższa. I odwrotnie, z wz./3.2.3-9/ widzimy, że w granicy dla $\varphi_A^0 = 1$ wartości tej funkcji są nie większe od zera i tym niższe im wartości parametru r są mniejsze lub większe od jedności. Zależny (f^E/RT) w zależności od φ_A^0 dla modelu sternalnie socjowanego przedstawiono schematycznie na rs. 3.2s1. Na podstawie tego, co zostało napisane wyżej, możemy zanotować, że nadmiar swobodnej energii f^E w zależności od φ_A^0 posiadać będzie maksimum, a wartościami granicznymi będą: zero dla $\varphi_A^0 = 0$ oraz $f^E \leq 0$ dla $\varphi_A^0 = 1$.



Rys. 3.2.-1. Wykres nadmiaru swobodnej energii f^E/RT w zależności od $1-x_A^0$ dla modelu AA-MK przy składzie równomolowym dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r (w nawiasach).

3.2.4. Nadmiar energii u^E .

Z ogólnego wzoru na nadmiar energii u^E roztworów atermalnie zasocjowanych, wz. /2.3.-19/, w przypadku mieszanin dwuskładnikowych złożonych ze składnika asocjującego i rozpuszczalnika obojętnego otrzymamy:

$$/3.2.4.-1/ \quad u^E = \frac{\sum_{i=2}^1 \Delta u_i^0 x_{A_1}}{x_B + \sum_{i=1}^1 i x_{A_1}} - \frac{\sum_{i=2}^1 \Delta u_i^0 x_{A_1}^0}{\sum_{i=1}^1 i x_{A_1}^0} \cdot x_1$$

Podstawiając pod x_{A_1} , $x_{A_1}^0$ i x_B wartości z wzorów /3.2.2.-5/ oraz /3.2.2.-6/ i kładąc $\varphi_1 = \sum_{i=1}^1 \varphi_{A_1}$ i $\varphi_2 = \varphi_B$ z wz. /3.2.2.-3a/ i /3.2.2.-3b/ znajdziemy:

$$/3.2.4.-2/ \quad u^E = -x_1 \left[\sum_{i=1}^1 \Delta u_i^0 \frac{\varphi_{A_1}^0}{i} - \frac{1}{\varphi_1} \sum_{i=2}^1 \Delta u_i^0 \frac{\varphi_{A_1}^0}{i} \right]$$

Nadmiar energii u^E jest dodatni, wobec tego że standardowe energie $\Delta u_i^0 < 0$ a $\varphi_{A_1} / \varphi_1 \geq \varphi_{A_1}^0$. Wzór ten spełnia zadość warunkom granicznym, dla $\varphi_{A_1}^0 \rightarrow 1$ jak i dla $\varphi_{A_1}^0 \rightarrow 0$ nadmiar energii $u^E \rightarrow 0$. Oznacza to, że nadmiar energii u^E wykazuje maksimum jako funkcja ułamka molowego monomeru $\varphi_{A_1}^0$ /lub, co za tym idzie i temperatury/ w przedziale $[0, 1] \varphi_{A_1}^0$.

W przypadku kiedy możemy przyjąć, że kolejne standardowe energie asocjacji $\Delta u_{i,i-1}^0$ są niezależne od stopnia asocjacji i :

$$\Delta u_{i,i-1}^0 = \Delta u^0$$

wobec czego, podstawowe standardowe energie asocjacji są równe:

$$\Delta u_i^0 = (i - 1) \Delta u^0$$

Stąd na nadmiar energii otrzymamy ze wzoru /2./ szczególnie prosty wzór

$$/3.2.4.-3/ \quad u^E = - \Delta u^0 x_1 \left(-\frac{1}{\varphi_1} - \frac{\varphi_A}{x_A} - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{x_2}{x_1} \right)$$

W granicy dla $r \rightarrow \infty$, przy danej stałej /lub stałych/ asocjacji nadmiar energii jako funkcja składu wyraża się równaniem prostej

$$u_{r=\infty}^E = u'_0 x_1$$

w zakresie wartości x_1 w przedziale niedomkniętym $[0, 1)$ i która pokrywa się ze wspólną styczną u^E przy $x_1=0$ serii krzywych nadmiaru energii roztworów typu $/A, H_1/$.

Wynika to stąd, że objętość składnika obojętnego jest tak duża, że dysocjacja zachodzi całkowicie, a efekt cieplny jest wprost proporcjonalny do ilości moli składnika zasocjowanego.

Natomiast w granicy dla $r \rightarrow 0$ nadmiar energii $u^E \rightarrow 0$, co wynika z faktu, że objętość molowa składnika obojętnego jest zbyt mała /względem objętości składnika zasocjowanego/, wobec czego asocjaty nie rozpadają się pod jego wpływem.

Cząstkowy molowy nadmiar energii w rozcieńczeniu nieskończonym.

Z wzoru /1/ można wyprowadzić wzór na cząstkowy molowy nadmiar energii składnika zasocjowanego 1 w rozcieńczeniu nieskończonym:

$$/3.2.4.-4/ \quad u'_0 = \left(\frac{\partial u^E}{\partial x_1} \right)_{x_1=0} = - \frac{\sum_{i=2}^1 \Delta u_i^0 x_{A_i}^0}{\sum_{i=1}^1 i x_{A_i}^0}$$

stąd wobec /3.2.2.-6a/ oraz kładąc $\sum_{i=1}^1 \varphi_{A_i}^0 = 1$ z wz. /3.2.2.-4/ otrzymamy:

$$/3.2.4.-5/ \quad u'_0 = - \sum_{i=2}^1 \Delta u_i^0 \frac{\varphi_{A_i}^0}{i}$$

Wobec tego, że $\Delta u_i^0 < 0$ styczna u'_0 jest zawsze dodatnia.

Jak widzimy styczna u^E przy $x_1=0$ nie zależy od parametru wielkości cząsteczek r , a tylko od natury składnika samo-
asocjującego. Jest to wywołane tym, że w rozcieńczeniu nies-
kończonym dysocjacja jest całkowita, a otoczenie/rozpuszczal-
nik/ jest stale takie samo obojętne. Dlatego krzywe nadmiaru
energii serii roztworów typu /A,H₁/ będzie wykazywać wspólną
styczną.

W przypadku kiedy możemy przyjąć kolejne standardowe
energje asocjacji za niezależne od stopnia asocjacji multi-
meru otrzymamy na styczną u_0 prosty wzór

$$/3.2.4.-6/ \quad u'_0 = - \Delta u^0 \sum_{i=2}^1 \frac{i-1}{i} \varphi_{A_i}^0 = - \Delta u^0 \left(1 - \frac{\varphi_A^0}{x_A^0} \right)$$

Cząstkowy molowy nadmiar energii składnika obojętnego 2
w rozcieńczeniu nieskończonym brany ze znakiem przeciwnym
jako styczna nadmiaru energii przy składzie $x_2=0$, wobec wz. /2/
Będzie równy:

$$/3.2.4.-7/ \quad u_1' = \left(\frac{\partial u^E}{\partial x_1} \right)_{x_2=0} = r \sum_{i=2}^1 \Delta u_i^0 \frac{\varphi_{A_i}}{1} (1 - \varphi_{A_i}^0)$$

Wobec $\Delta u_i^0 < 0$, mamy że styczna u_1' jest zawsze ujemna.

Styczna u^E przy $x_1=1$ jest wprost proporcjonalna do parametru r i oczywiście dla $r \rightarrow \infty$ wartość tej stycznej $u_1' \rightarrow -\infty$.

W ten sposób, w serii roztworów typu $/A, H_1/$ obserwować będziemy wzrost wartości maksimum u^E z przesunięciem maksimum w kierunku $x_1=1$ ze wzrostem parametru wielkości cząsteczek r . W granicy dla $r \rightarrow \infty$, wzór na u^E ściąga się równania linii prostej, identycznej ze wspólną styczną u_0' , wz. /3.2.4.-5/.

3.2.5. Nadmiar entropii.

Nadmiar entropii s^E/R obliczymy ze znanego wzoru:

$$/3.2.5.-1/ \quad s^E/R = u^E/RT - f^E/RT$$

gdzie: nadmiar energii u^E jest dany wzorem /3.2.4.-1/ lub /3.2.4.-2/, a nadmiar swobodnej energii f^E/RT wzorem /3.2.3.-8/. Podstawiając zatem z wz. /3.2.3.-8/ i /3.2.4.-2/ otrzymamy:

$$/3.2.5.-2/ \quad (s^E/R)^{ath. ass.} = (s^E/R)^{ath.} + \\ + x_1 \left[- \left(1 - \frac{\Delta u^0}{RT} \right) \left(\frac{\varphi_A^0}{x_A^0} - \frac{1}{\varphi_1} - \frac{\varphi_A}{x_A} + \frac{x_2}{x_1} \right) + \right. \\ \left. + \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_A^0 \varphi_1} \right]$$

gdzie: $(s^E/R)^{ath.}$ oznacza nadmiar entropii roztworu atermalnego, niezasocjowanego, równy: $(s^E/R)^{ath.} = - (f^E/R)^{ath.} = - [x_1 \ln (\varphi_1/x_1) + x_2 \ln (\varphi_2/x_2)]$.

W granicy dla $\varphi_A^0 \rightarrow 1$, nadmiar entropii zbiega się do wartości $(s^E/R)^{ath.}$, natomiast w granicy dla $\varphi_A^0 \rightarrow 0$ jest opisany wzorem:

$$\begin{aligned} /3.2.5.-3/ \quad (s^E/R)_{\varphi_A^0=0}^{ath. ass.} &= - (f^E/RT)_{\varphi_A^0=0}^{ath. ass.} = \\ &= (s^E/R)^{ath.} - \frac{1}{1-\varphi_1} x_1 \ln \varphi_1 \end{aligned}$$

który w przypadku asocjacji ciągłej $l \rightarrow \infty$ jest równy

$$/3.2.5.-4/ \quad (s^E/R)_{\varphi_A^0=0}^{ath. ass.} = (s^E/R)_{\varphi_A^0=1} + x_1 \ln \varphi_1$$

Tylko w przypadku asocjacji ciągłej otrzymamy skończoną wartość granicy dla $r \rightarrow \infty$, równą:

$$\begin{aligned} /3.2.5.-5/ \quad (s^E/R)_{\varphi_A^0=0, r=\infty}^{ath. ass.} &= - (s^M/R)^{id.} = \\ &= - (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

wspólnej zarówno dla modeli atermalnie - jak i idealnie - zasocjowanych. Minimum tej funkcji, jako funkcji składu, równe jest $(s^E/R)_{\varphi_A^0=0, r=\infty}^{min} = - \ln 2$ przy $x_1 = 0.5$

Cząstkowe molowe nadmiary entropii w rozcieńczeniu nieskończonym.

Styczne graniczne nadmiaru entropii przy składach $x_1=0$ i $x_1=1$ obliczymy ze wzoru:

$$/3.2.5.-6/ \quad \left[\frac{\partial (s^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=a} = \left[\frac{\partial (u^E/RT)}{\partial x_1} \right]_{x_1=a} - \left[\frac{\partial (f^E/RT)}{\partial x_1} \right]_{x_1=a}$$

$a = 0; 1$

Stąd dla nadmiaru entropii danego wzorem/2/ styczną przy $x_1=0$ obliczymy kładąc wartości graniczne nadmiaru energii i nadmiaru swobodnej energii odpowiednio z wz. /3.2.4.- 6 / i wz.

/3.2.3.-17/

$$/3.2.5.-7/ \quad (s_0^{\circ})^{\text{ath. ass.}} = \left[\frac{\partial (s^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = (s_0^{\circ})^{\text{ath.}} +$$

$$+ \left(1 - \frac{\Delta u^{\circ}}{RT} \right) \left(1 - \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} \right) + \ln \varphi_A^{\circ}$$

Dla $\varphi_A^{\circ} \rightarrow 1$ wartość stycznej jest równa $(s_0^{\circ})^{\text{ath.}} = -1 + \frac{1}{r} + \ln r$ i odpowiada stycznej nadmiaru entropii atermalnego niezaszcjowanego ($\varphi_A^{\circ}=1$), wartość ta jest dla $r \geq 1$ zawsze nieujemna:

$(s_0^{\circ})^{\text{ath.}} \geq 0$. Dla $\varphi_A^{\circ} \rightarrow 0$ mamy $(s_0^{\circ})^{\text{ath. ass.}} \rightarrow -\infty$. Stąd styczna $(s_0^{\circ})^{\text{ath. ass.}}$ zeruje się w przedziale $\varphi_A^{\circ} / 0,1/$ i to dla wartości φ_A° tym wyższych im wyższa wartość parametru r oraz parametru $(-\Delta u^{\circ}/RT)$.

Styczną nadmiaru entropii przy $x_1=1$ otrzymamy kładąc odpowiednie wartości graniczne z wz./3.2.4.-7 / i wz./3.2.3.-18/ do wz. /6/:

$$/3.2.5.-8/ \quad s_1^{\circ} \text{ ath. ass.} = \left[\frac{\partial s^E/R}{\partial x_1} \right]_{x_1=1} = (s_1^{\circ})^{\text{ath.}} +$$

$$+ r \left[- \left(1 + \frac{\Delta u^{\circ}}{RT} \right) \left(1 - \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} \right) + \frac{\Delta u^{\circ}}{RT} \sum_{i=2}^1 \frac{i-1}{i} (\varphi_A^{\circ})^2 \right]$$

Dla $\varphi_A^{\circ} \rightarrow 1$, wartość stycznej jest równa $(s_1^{\circ})^{\text{ath.}} = 1 - r + \ln r$ i odpowiada stycznej roztworu atermalnego niezasecjonowanego. Dla $r \geq 1$ wartość tej stycznej $(s_1^{\circ})^{\text{ath.}} \leq 0$. Dla $\varphi_A^{\circ} \rightarrow 0$ wartość stycznej dąży do wartości większej od zera, równej:

$$/3.2.5.-9/ \quad (s_1^{\circ})_{\varphi_A^{\circ}=0}^{\text{ath. ass.}} = (s_1^{\circ})^{\text{ath.}} - \frac{r(1-r)}{1}$$

która w przypadku asocjacji ciągłej $1 \rightarrow \infty$ jest równa:

$$/3.2.5.-10/ \quad (s_1^{\circ})_{\varphi_A^{\circ}=0}^{\text{ath. ass.}} = (s_1^{\circ})^{\text{ath.}} - r = +1 + \ln r$$

Otrzymaliśmy zatem, że nadmiar entropii jest dodatni w przypadku słabej asocjacji ($\varphi_A^{\circ} \rightarrow 1$), przechodząc stopniowo przez wartości dodatnio-ujemne do wartości ujemnych w całym zakresie stężeń dla silnej asocjacji ($\varphi_A^{\circ} \sim 0$).

W serii roztworów dwuskładnikowych typu /A, H₁/ dogodnie jest nadmiar entropii przedstawić jako różnicę wartości dla roztworu atermalnie zasecjonowanego i wartości dla roztworu atermalnego niezasecjonowanego /analogicznie jak w przypadku nadmiaru swobodnej energii § 3.2.3.3./ Z wzoru 2 mamy zatem:

$$/3.2.5.-11/ \quad \Delta \left(\frac{E}{R} \right)^{\text{ath. ass.}} = \left(\frac{E}{R} \right)^{\text{ath. ass.}} - \left(\frac{E}{R} \right)^{\text{ath.}} =$$

$$= x_1 \left[- \left(1 - \frac{\Delta u^{\circ}}{RT} \right) \left(\frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}} - \frac{1}{\varphi_1} \frac{\varphi_A}{x_A} + \frac{x_2}{x_1} \right) + \right.$$

$$\left. + \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_1 \varphi_A^{\circ}} \right]$$

Funkcja ta wykazuje w serii rozтворów /A, H₁/ wspólną styczną przy x₁=0 daną wzorem:

$$\begin{aligned} /3.2.5.-12/ \quad \Delta s_0^{\circ} &= (s_0^{\circ})^{\text{ath. ass.}} - (s_0^{\circ})^{\text{ath.}} = \\ &= \left(1 - \frac{\Delta u^{\circ}}{RT}\right) \left(1 - \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}}\right) + \ln \varphi_A^{\circ} \end{aligned}$$

Natomiast styczna przy x₂=0 jest wprost proporcjonalna do parametru r :

$$\begin{aligned} /3.2.5.-13/ \quad \Delta s_1^{\circ} &= (s_1^{\circ})^{\text{ath. ass.}} - (s_1^{\circ})^{\text{ath.}} = \\ &= r \left[-\left(1 + \frac{\Delta u^{\circ}}{RT}\right) \left(1 - \frac{\varphi_A^{\circ}}{x_A^{\circ}}\right) + \frac{\Delta u^{\circ}}{RT} \sum_{i=2}^1 \frac{i-1}{i} (\varphi_{A_i}^{\circ})^2 \right] \end{aligned}$$

Dla $r \rightarrow \infty$, wartość nadmiaru entropii dana jako różnica, wzorem /11/ dąży do równania linii prostej o wzorze

$$/3.2.5.-14/ \quad \left(s^E/R\right)_{r=\infty}^{\text{ath. ass.}} = \Delta s_0^{\circ} x_1$$

co znajduje się oczywiście w pełnej analogii do zachowania się nadmiaru swobodnej energii, wz. /3.2.3.-33/. Podczas gdy nadmiar entropii s^E/R dążyć będzie wtedy do $-\infty$.

3.2.6. Nadmiar pojemności cieplnej c_V^E .

Nadmiar pojemności cieplnej c_V^E obliczamy różniczkując wzór na nadmiar energii względem temperatury:

$$c_V^E = \left[\frac{\partial u^E}{\partial T} \right]_V$$

Cząstkowe molowe nadmiary pojemności cieplnej w rozcieńczeniu nieskończonym będą wykazywać własności podobne jak cząstkowe molowe nadmiary energii /§3.2.4./.

Styczna c_v^E przy $x_1=0$, którą oznaczymy c'_0 jest niezależna od parametru wielkości cząsteczek r i dana jest wzorem:

$$/3.2.6.-1/ \quad c'_0 = - \sum_{i=2}^1 \frac{\Delta u_i^0}{i} \frac{\partial \varphi_{\Lambda_i}^0}{\partial T} - \sum_{i=2}^1 \frac{\Delta c_{v_i}^0}{i} \varphi_{\Lambda_i}^0$$

w przypadku, kiedy przyjmiemy $\Delta c_{v_i}^0 = 0$, otrzymamy

$$/3.2.6.-2/ \quad c'_0 = - \sum_{i=2}^1 \frac{\Delta u_i^0}{i} \frac{\partial \varphi_{\Lambda_i}^0}{\partial T}$$

Tym samym w serii mieszanin typu $/A, H_1/$ krzywe $c_v^E(x)$ winny posiadać wspólną styczną $c'_0 < 0$, bowiem $\Delta u_i^0 < 0$ a $(\partial \varphi_{\Lambda_i}^0 / \partial T) < 0$ dla $i \geq 2$.

Styczna c_v^E przy $x_2=0$, którą oznaczymy przez c'_1 jest wprost proporcjonalna do parametru wielkości cząsteczek r :

$$/3.2.6.-3/ \quad c'_1 = - r \left[\sum_{i=2}^1 \frac{\Delta u_i^0}{i} (1 - 2 \varphi_{\Lambda_i}^0) \frac{\partial \varphi_{\Lambda_i}^0}{\partial T} + \sum_{i=2}^1 \frac{\Delta c_{v_i}^0}{i} \varphi_{\Lambda_i}^0 (1 - \varphi_{\Lambda_i}^0) \right]$$

a w przypadku, kiedy $\Delta c_{v_i}^0 = 0$, mamy:

$$/3.2.6.-4/ \quad c'_1 = r \sum_{i=2}^1 \frac{\Delta u_i^0}{i} (1 - 2 \varphi_{\Lambda_i}^0) \frac{\partial \varphi_{\Lambda_i}^0}{\partial T}$$

Z wzoru /3.2.4.-2/ na nadmiar energii, w granicy dla parametru $r \rightarrow \infty$, otrzymamy na nadmiar pojemności cieplnej wzór

$$/3.2.6.-5/ \quad \left(c_V^E \right)_{r=\infty}^{\text{ath. ass.}} = c_0' x_1$$

Ze zmian nadmiaru energii jako funkcji φ_A^0 /a więc i temperatury/ dla danego r i x_1 widzimy, że funkcja ta osiąga maksimum w przedziale wartości φ_A^0 /0,1/. Tym samym nadmiar pojemności cieplnej c_V^E będzie dodatni dla silnej asocjacji kiedy $\varphi_A^0 \sim 0$, a ujemny dla asocjacji słabej kiedy φ_A^0 jest bliskie jedności. Stąd wobec wz./2/ i wz./5/ wynikają następujące wnioski:

- 1/ nadmiar pojemności cieplnej jako funkcja składu wykazuje przy silnej asocjacji $\varphi_A^0 \sim 0$ dodatnio-ujemne wartości z obszarem ujemnych wartości c_V^E przy $x_1 \neq 0$
- 2/ obszar ujemnych wartości c_V^E rośnie wraz z wzrostem wartości parametru r
- 3/ dla słabej asocjacji $\varphi_A^0 \sim 1$ nadmiar pojemności cieplnej jest ujemny w całym zakresie stężeń, co wynika z faktu, że dla $\varphi_A^0 \rightarrow 1$ styczna c_1' dąży do zera poprzez dodatnie wartości $c_1' \rightarrow 0_{(+)}$.

4. Modele roztworów atermalnie zasocjowanych tworzonych przez składnik wykazujący asocjację typu ciągłego i rozpuszczalnik obojętny.

4.1. Założenia ogólne.

Przedstawione tu modele opisują roztwory tworzone przez składnik samoasocjujący i rozpuszczalnik obojętny, w których składnik samoasocjujący charakteryzuje się ciągłym typem asocjacji. Dla wyprowadzenia wzorów opisujących ogólnie termodynamikę roztworów atermalnie zasocjowanych, założono /§ 3.1.1./, że:

- 1a/ mieszanina składników rzeczywistych tworzy mieszaninę atermalną
- b/ entropia mieszania składników rzeczywistych jest dana przybliżeniem Flory'ego
- 2/ standardowe objętości reakcji asocjacji są równe zeru w konsekwencji $v = \text{const.}$

Ponadto założymy dodatkowo, że:

- 3/ asocjacja ma charakter ciągły
- 4/ w wyniku asocjacji powstają asocjaty liniowe
- 5/ energia wiązania wodorowego nie zależy od stopnia asocjacji multimeru

a w szczególności:

- 6/ przyjmujemy określoną dla każdego z modeli korelację standardowych entropii asocjacji od stopnia asocjacji multimeru.

Założenie 4/ wprowadza dwa istotne uproszczenia: po pierwsze wyklucza możliwość tworzenia się asocjatów cyklicznych ~~—————~~, a po drugie nie bierze pod uwagę faktu, że multimery np. alkoholi tworzą łańcuch rozgałęziony rodnikami alifatycznymi. Uwzględnienie tych efektów jak już wspomniałem

we wprowadzeniu, miałyby wpływ na korelację standardowych entropii asocjacji jak i na korelację standardowych energii asocjacji /możliwość cyklizacji/ i nie mogłoby być opisane przy pomocy prostej teorii siatkowej liniowych polimerów.

Zgodnie z założeniem 5/ przyjmujemy innymi słowy, że kolejne standardowe energie wiązania wodorowego nie zależą od stopnia asocjacji multimeru.

$$/4.1-1/ \quad \Delta u_{i,i-1}^{\circ} = \Delta u^{\circ}$$

Założenie to bywało niejednokrotnie przyjmowane przez badaczy, że wymienię /47, 49, 50 /, z tym, że wydaje się iż co najwyżej mogłaby być odróżniona standardowa energia dimeryzacji. /48/

Wobec /4.1.-1/ podstawowe standardowe energie asocjacji multimeru A_1 są równe:

$$/4.1.-2/ \quad \Delta u_1^{\circ} = (i - 1) \Delta u^{\circ}$$

Założenie 6/ charakteryzuje ostatecznie dany model przez podanie jemu właściwej korelacji kolejnych standardowych entropii asocjacji, a tym samym określając, łącznie z założeniem 5/, typ korelacji kolejnych termodynamicznych stałych asocjacji.

Założenie to jest jednak związane z założeniem 1/ dotyczącym termodynamicznego typu roztworu tworzonego przez składniki rzeczywiste. Funkcja podziału przypisana mieszaninie składników rzeczywistych będzie określać nam zarówno typ roztworu jak i korelację standardowych entropii asocjacji. Z tego względu model atermalnie zasocjowany typu Mecke-Kempera /AA-MK/ nie jest w pełni konsyistentny, w odróżnieniu od modelu Kretschmera-Wiebego /AA-KW/. Z tego samego względu model idealnie zasocjowany typu

Mecke-Kemptera byłyby konsystentny, a z kolei nie byłyby nim model idealnie zasocjowany typu Kretschmera-Wiebege. Jednakże, chociaż założenie typu korelacji standardowych entropii asocjacji w modelu/AA-MK/ jest z powyższego punktu widzenia sztuczne to wobec faktu, że tworzące się multimery nie będą tak elastyczne jak to przyjęto dla korelacji w modelu /AA-KW/, będzie mogło stanowić pewien empiryczny atermalnie zasocjowany model graniczny, w którym przyjęto korelację właściwą modelom idealnie zasocjowanym wynikającą z założenia całkowitej sztywności multimerów.

4.2. Model roztworu atermalnie zasocjowanego typu Mecke-Kemptera.

4.2.1. Standardowe kolejne entropie asocjacji.

W modelu tym zakładamy, że wszystkie kolejne standardowe entropie asocjacji są sobie równe:

$$/4.2.1.-1/ \quad \Delta s_{i,i-1}^0 = \Delta s^0$$

Stąd, podstawowe standardowe entropie asocjacji będą równe:

$$/4.2.1.-2/ \quad \Delta s_i^0 = (i - 1) \Delta s^0$$

4.2.2. Równowaga chemiczna.

Założenia dotyczące kolejnych standardowych entropii, wz. /4.2.1.-1/ i energii, wz./4.1.-1/ określają kolejne stałe asocjacji jako równe sobie i niezależne od stopnia asocjacji:

$$\begin{aligned} /4.2.2.-1/ \quad K_{i,i-1} &= \exp \left\{ - \Delta f_i^0 / RT \right\} \\ &= K \end{aligned}$$

Stąd wobec wz. /2.2.-7/, stałe kolejne i podstawowe łączą się wzorem:

$$K_i = \exp \left\{ - \Delta f_i^0 / RT \right\} = K^{i-1}$$

W poprzedniej części /§ 3.2.1./ zauważono, że wobec założenia równych zeru standardowych objętości reakcji asocjacji zarówno podstawowe jak i kolejne termodynamiczne stałe asocjacji są wprost proporcjonalne do odpowiednich stałych klasycznych wyrażonych w ułamkach objętościowych wz. /3.2.1.-3/. Stąd:

$$\begin{aligned} /4.2.2.-2/ \quad a/ \quad K^{(\varphi)} &= eK & b/ \quad K_1^{(\varphi)} &= e^{i-1} K_i \end{aligned}$$

Podstawowe i kolejne klasyczne stałe asocjacji łączyć będzie wzór:

$$/4.2.2.-3/ \quad K_1^{(\varphi)} = (K^{(\varphi)})^{i-1}$$

gdzie stałe te dane są odpowiednio wz. /2.2.-12a/ i wz. /2.2.-12b/. Na tej podstawie możemy rozwiązać równanie działania mas, wz. /3.2.1.-5/ względem ułamka objętościowego monomeru składnika samoasocjującego 1. Podstawiając z wz. /3/ i zauważając, że wobec $K^{(\varphi)} \varphi_A < 1$ suma $\sum_{i=1}^{\infty} (K^{(\varphi)} \varphi_A)^{i-1}$ stanowi zbieżny szereg geometryczny, otrzymamy:

$$\varphi_1 = \frac{1}{K^{(\varphi)}} \sum_{i=1}^{\infty} (K^{(\varphi)} \varphi_A)^i = \frac{\varphi_A}{1 - K^{(\varphi)} \varphi_A}$$

Stąd otrzymujemy wzory na ułamki objętościowe monomeru składnika samoasocjującego /a/ w mieszaninie i /b/ w czystym składniku, równe:

$$/4.2.2.-4/ \quad a/ \quad \varphi_A = \frac{\varphi_1}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_1} \quad b/ \quad \varphi_A^0 = \frac{1}{1 + K^{(\varphi)}}$$

Przypomnę, że rzeczywisty ułamek objętościowy składnika obojętnego jest równy nominalnemu, wz. /3.2.2.-3/ :

$$\varphi_B = \varphi_2$$

Wyprowadzimy teraz wzory na rzeczywiste ułamki molowe monomerów. Z wzoru /3.2.2.-7/ dla przyjętej wyżej korelacji stałych asocjacji, wobec $K^{(\varphi)} \varphi_A < 1$, występujący tam szereg jest, jak można wykazać, zbieżny:

$$/4.2.2.-5/ \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_{A_i}}{i!} = (K^{(\varphi)})^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} (K^{(\varphi)} \varphi_A)^i =$$

$$= - (K^{(\varphi)})^{-1} \ln (1 - K^{(\varphi)} \varphi_A) =$$

$$= (K^{(\varphi)})^{-1} \ln (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1)$$

i podobnie

$$/4.2.2.-6/ \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_{A_i}^0}{i!} = - (K^{(\varphi)})^{-1} \ln (1 - K^{(\varphi)} \varphi_A^0) =$$

$$= (K^{(\varphi)})^{-1} \ln (1 + K^{(\varphi)})$$

Stąd znajdziemy ułamki molowe monomeru A i B w roztworze:

$$/4.2.2.-7/ \quad x_A = r \varphi_A / [\varphi_2 + r (K^{(\varphi)})^{-1} \ln (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1)]$$

$$/4.2.2.-8/ \quad x_B = \varphi_2 / [\varphi_2 + r (K^{(\varphi)})^{-1} \ln (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1)]$$

oraz ułamek molowy monomera A w czystym składniku 1

$$/4.2.2.-9/ \quad x_A^0 = \frac{K^{(\varphi)}}{(1 + K^{(\varphi)}) \ln (1 + K^{(\varphi)})}$$

4.2.3. Współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej energii.

Z ogólnych wzorów /3.2.3.-5/ i /3.2.3.-7/ wobec /4.2.2.-7/ - /4.2.2.-9/ otrzymamy na współczynniki aktywności składników nominalnych wzory:

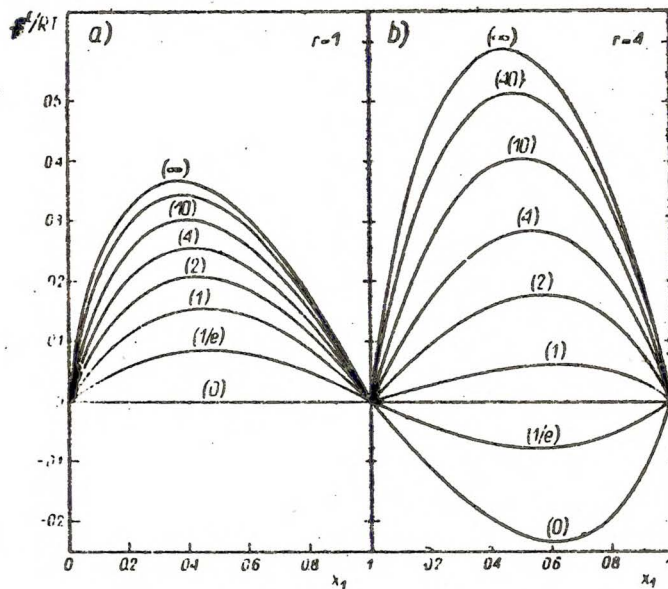
$$/4.2.3.-1/ \quad \ln \gamma_1 = \ln (\gamma_1)^{ath.} + \frac{1 + K^{(\varphi)}}{K^{(\varphi)}} \ln \frac{1 + K^{(\varphi)}}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_1} - \varphi_2$$

$$/4.2.3.-2/ \quad \ln \gamma_2 = \ln (\gamma_2)^{ath.} - \frac{r}{K^{(\varphi)}} \ln (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1) + r \varphi_1$$

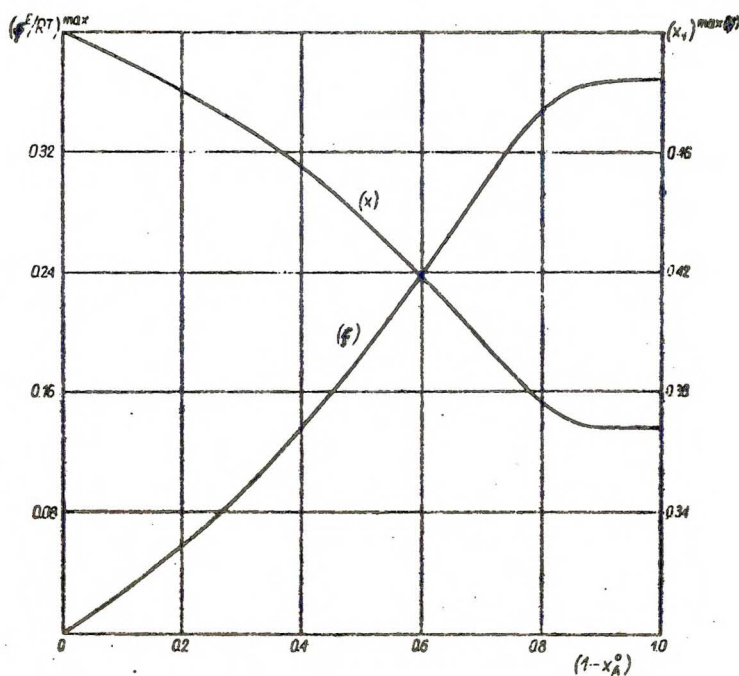
Nadmiar energii z wz. /3.2.3.-8/ lub bezpośrednio z wzorów powyżej wyrazi się równaniem:

$$/4.2.3.-3/ \quad r^E/RT = (r^E/RT)^{ath.} + x_1 \frac{1}{K^{(\varphi)}} \left[1 + K^{(\varphi)} \ln (1 + K^{(\varphi)}) + \right. \\ \left. - \frac{1}{\varphi_1} (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1) \ln (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1) \right]$$

gdzie: $(r^E/RT)^{ath.}$ oraz $(\gamma_1)^{ath.}$ i $(\gamma_2)^{ath.}$ oznaczają odpowiednio nadmiar swobodnej energii i nominalne współczynniki aktywności mieszaniny atermalnej, niezasacjowanej ($K=0$) dane wzorami /3.2.3.-9/ oraz /3.2.3.-3/ i /3.2.3.-4/.



Rys. 4.2.3.-1. Nadmiar swobodnej energii f^E/RT dla różnych wartości termodynamicznej stałej asocjacji K (w nawiasach) dla a/ $r=1$ i b/ $r=4$



Rys. 4.2.3.-2. Współrzędne maksimum nadmiaru swobodnej energii w zależności od $1-x_A^0$ dla $r=1$

Na rys. 1 pokazane zostały serie krzywych nadmiaru swobodnej energii dla różnych wartości stałej asocjacji od 0 do $+\infty$ przy $r = 1$ i $r = 2$. Na rys. /2/ wykreślono współrzędne maksimum $(f^E/RT)_{r=1}^{\max}$ i $x_1^{\max}(f)$ jako funkcje zmiennej $(1 - x_A^0)$ przy $r = 1$. Współrzędne maksimum obliczamy z warunków $\gamma_1 = \gamma_2$ przy czym szczególnie proste wzory otrzymujemy w przypadku $r = 1$. Mamy wtedy:

$$/4.2.3.-4/ \quad (x_1)_{r=1}^{\max}(f) = (K^{(\varphi)})^{-1} \left[(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}} - 1 \right]$$

$$/4.2.3.-5/ \quad (f^E/RT)_{r=1}^{\max} = (K^{(\varphi)})^{-1} \left[(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}} - 1 - \ln(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}} \right]$$

gdzie: $(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}}$ jest współczynnikiem aktywności składnika asocjującego 1 w rozcieńczeniu nieskończonym dla $r=1$, równym:

$$/4.2.3.-6/ \quad \ln(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}} = -1 + \frac{1 + K^{(\varphi)}}{K^{(\varphi)}} \ln(1 + K^{(\varphi)})$$

Dla tego przypadku, jeśli $K^{(\varphi)} \rightarrow 0$ to $(f^E/RT)_{r=1}^{\max} \rightarrow 0$, a $x_1^{\max}(f) \rightarrow 0.5$. Natomiast dla $K^{(\varphi)} \rightarrow \infty$ otrzymujemy, że $(f^E/RT)_{r=1}^{\max} = x_1^{\max}(f) = \frac{1}{e} \sim 0.368$ tak jak dla wszystkich $\varphi_A^0 = 0$ i $\varphi_A^0 = 0$

modeli tej klasy.

Jak można zauważyć wraz ze wzrostem stałej asocjacji wartości f^E/RT osiągają szybko wartości bliskie granicznej dla $K = +\infty$. Natomiast położenie maksimum przesuwają się wtedy tylko nieznacznie w kierunku mniejszych stężeń składnika zasocjowanego.

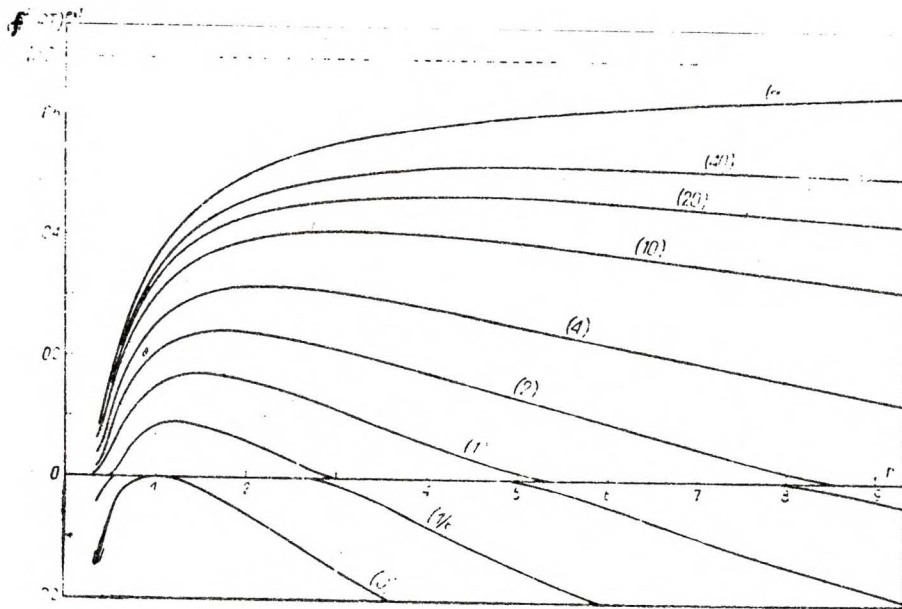
Zbadamy teraz jak zmienia się nadmiar swobodnej energii w serii roztworów typu /A,H₁/. Na rys. 3. przedstawiono maksimum nadmiaru swobodnej energii jako funkcję parametru wielkości cząsteczek r dla różnych wartości stałej asocjacji K^(φ). Jako pomocniczy podano rys. 4 przedstawiający f^E/RT jako funkcję składu molowego x₁ dla serii roztworów typu /A,H₁/ tworzonej przez składnik samoasocjujący a/ słabo K^(φ) = 10.9 i b/ silnie K^(φ) = 109. Z rys. 3 i 4 widzimy, że w przypadku silnie zasocjowanych związków obserwujemy względnie szeroki zakres wartości parametru wielkości cząsteczek r, w którym nadmiar swobodnej energii jest w przybliżeniu stały. Jak to zostało znalezione w przypadku ogólnym w granicy dla K i r → ∞ nadmiar swobodnej energii dąży do wielkości wyrażonych wzorem na swobodną energię mieszania mieszaniny idealnej branej ze znakiem przeciwnym, wz. /3.2.3.-35/. Natomiast dla skończonej wartości K, przy r → ∞, dąży do (f^E/RT)_{φ_A=0}^o = -∞. W przypadku funkcji Δ(f^E/RT) określonej wzorem /3.2.3.-27/ dla r → ∞ wartości graniczne wyrażają się równaniem linii prostej /3.2.3.-33/:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Delta(f^E/RT) = \Delta f_0^o x_1$$

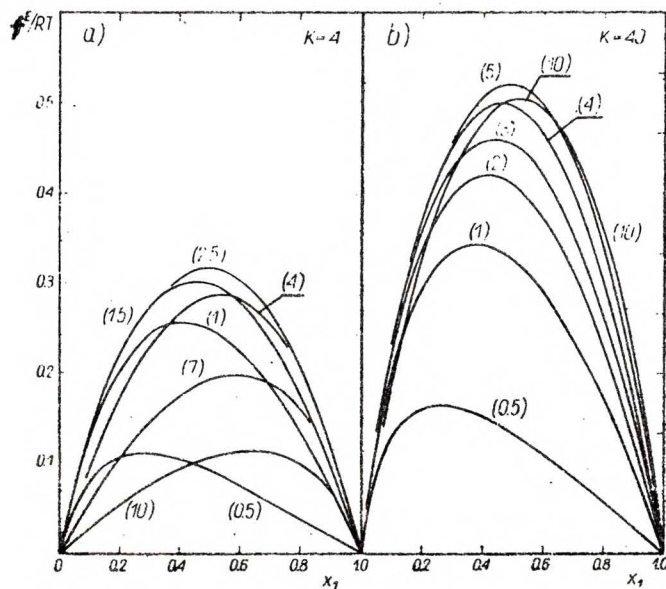
gdzie: Δf₀^o jest styczną funkcji Δ(f^E/RT) przy x₁=0 daną wzorem /4.2.3.-9/.

Współczynniki aktywności w rozcieńczeniach nieskończenie wielkich wyprowadzimy z wzorów ogólnych /3.2.3.-17/ i /3.2.3.-18/ wobec /4.2.2.-9/:

$$/4.2.3.-7/ \quad \ln(\gamma_1)_{x_1=0} = \ln(\gamma_1)_{x_1=0}^{ath.} - 1 - \frac{1+K^{(\phi)}}{K^{(\phi)}} \ln(1+K^{(\phi)})$$



Rys. 4.2.3.-3. Ekstrema krzywej nadmiaru swobodnej energii f^E/RT dla różnych wartości termodynamicznej stałej asocjacji (w nawiasach) w zależności od parametru wielkości cząsteczek r . Linia przerywana oznacza graniczną wartość maksimum dla $K \rightarrow \infty$ i $r \rightarrow \infty$.



Rys. 4.2.3.-4. Nadmiar swobodnej energii f^E/RT dla różnych wartości parametru r (w nawiasach) dla a/ $K=4$ i b/ $K=40$.

$$/4.2.3.-8/ \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0} = \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} - r \left[1 - \frac{1}{K^{(\varphi)}} \ln (1 + K^{(\varphi)}) \right]$$

gdzie: $(\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath.}}$ i $(\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}}$ są granicznymi współczynnikami aktywności mieszaniny atermalnej niezasocjowanej, dane wz.

/3.2.3.-19/ i /3.2.3.-20/.

W granicy dla $K \Rightarrow \infty$, otrzymujemy wzory ogólnie prawdziwe dla tej klasy modeli, m.inn. znaną relację Desmytera /zob. wzór

/3.2.3.-25//.

W przypadku gdy badamy zmiany w seriach roztworów dwuskładnikowych typu /A,H₁/, dogodnie jest badanie funkcji w postaci różnicy określonej wz. /3.2.3.-27/. Jak to już zostało pokazane ogólnie wz. /3.2.3.-31/ styczna takiej funkcji przy $x_1=0$ będzie wspólna dla całej serii, ponieważ nie zależy od parametru wielkości cząsteczek r:

$$/4.2.3.-9/ \quad \Delta f_0' = \left[\frac{\partial \Delta(f^E/RT)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} =$$

$$= -1 + \frac{1 + K^{(\varphi)}}{K^{(\varphi)}} \ln (1 + K^{(\varphi)})$$

Styczna w punkcie $x_2=0$ będzie wprost proporcjonalna do parametru r:

$$/4.2.3.-10/ \quad \Delta f_1' = \left[\frac{\partial \Delta(f^E/RT)}{\partial x_1} \right]_{x_2=0} = -r \left[1 - \frac{1}{K^{(\varphi)}} \ln (1 + K^{(\varphi)}) \right]$$

w czym zachowanie się obu tych stycznych przypomina własności stycznych nadmiaru entalpii.

4.2.4. Nadmiar energii.

Wzór na nadmiar energii wyprowadzimy z ogólnego wzoru dla przypadku asocjacji ciągłej wz. /3.2.4.-3/, kładąc q_A/x_A i q_A^0/x_A^0 odpowiednio z wzorów /4.2.2.-7/ i /4.2.2.-9/. Otrzymujemy wtedy:

$$/4.2.4.-1/ \quad -u^E/\Delta u^0 = x_1 \left[\frac{\ln(1 + K^{(\varphi)} q_1)}{K^{(\varphi)} q_1} - \frac{\ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right]$$

Nadmiar energii jest dodatni, ponieważ $\Delta u^0 < 0$. Wzór /1/ czyni zadość warunkom granicznym tzn. dla $x_1=0$ i $x_2=0$ tak jak i dla $K \rightarrow 0$ i $K \rightarrow \infty$ mamy $u^E = 0$.

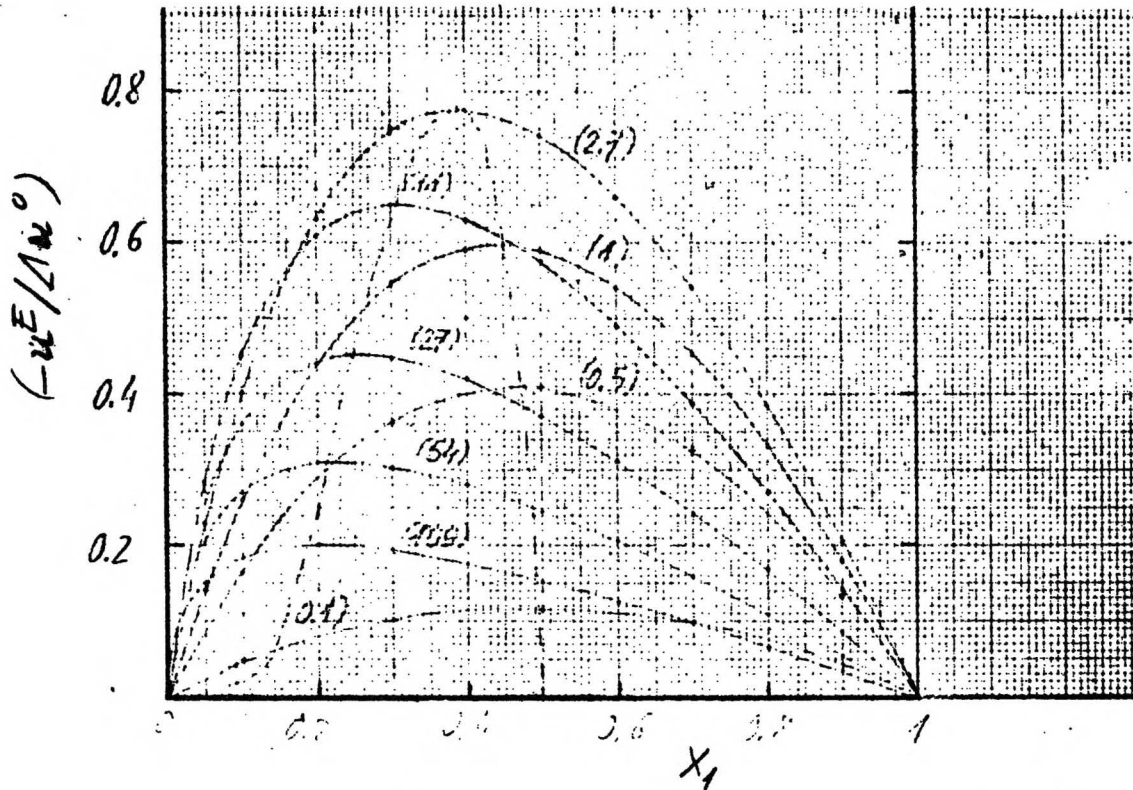
W najprostszym przypadku, gdy $r = 1$, możemy wyprowadzić wzory na współrzędne maksimum nadmiaru energii:

$$/4.2.4.-2/ \quad (x_1)_{r=1}^{\max(u)} = \frac{1}{\ln(1 + K^{(\varphi)})} \left[1 - \frac{\ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right]$$

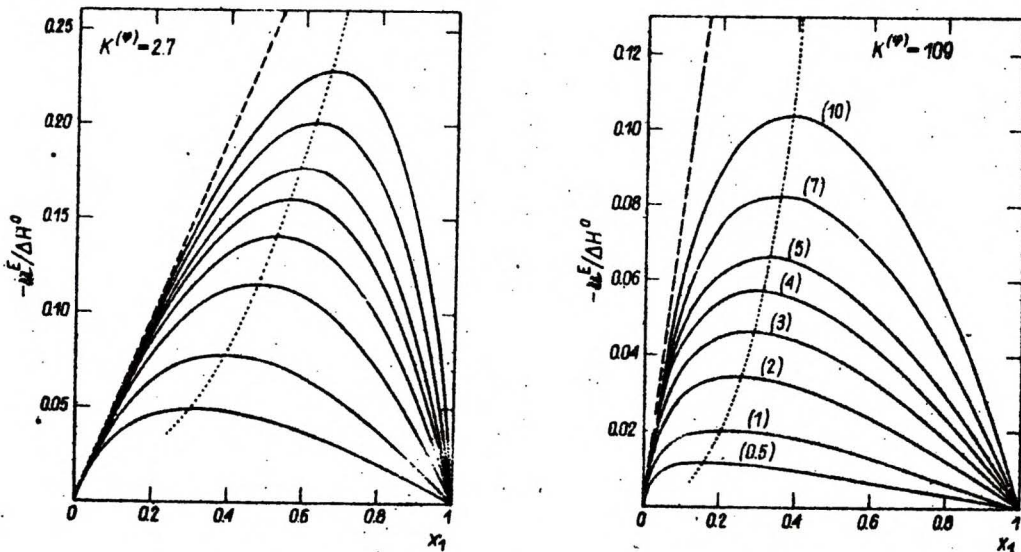
$$/4.2.4.-3/ \quad (-u^E/\Delta u^0)_{r=1}^{\max} = \frac{1}{K^{(\varphi)}} \left[1 - \frac{\ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} + \ln \frac{\ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right]$$

Na rys. 1 przedstawiono wykres serii krzywych nadmiaru energii, branych jako $(-u^E/\Delta u^0)$, przy $r = 1$ dla różnych wartości stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$. W przypadku maksimum nadmiaru energii $(-u^E/\Delta u^0)^{\max}$ wykazuje wartość najwyższą równą ~ 0.782 dla $1 - \varphi_A^0 \approx 0.787$ lub $K^{(\varphi)} \approx 3.7$. Położenie maksimum $x_1^{\max(u)}$ przesuwają się od 0.5 do 0 kiedy stała asocjacji zmienia się od 0 do $+\infty$.

Zmiany nadmiaru energii w seriach roztworów typu $A, H_1/$ przedstawiono na rys. 2 dla dwu przypadków asocjacji: a/ słabej $K^{(\varphi)} = 2.7$ i b/ silnej $K^{(\varphi)} = 109$, w szerokim zakresie wartości parametru wielkości cząsteczek r .



Rys. 4.2.4.-1. Nadmiar energii $-u^E/\Delta u^0$ przy różnych wartościach stałej asocjacji $K^{(p)}$ (w nawiasach) dla $r=1$. Linia przerywaną oznaczono przesunięcie maksimum.



Rys. 4.2.4.-2. Nadmiar energii $-u^E/\Delta u^0$ przy różnych wartościach parametru r (w nawiasach) dla $a/K^{(p)} = 2.7$ oraz $b/K^{(p)} = 109$. Linia przerywaną oznaczono wspólną styczną, a linią kropkowaną przesunięcie maksimum

Porównując krzywe $(-u^E/\Delta u^0)$ dla obu wyżej wymienionych przypadków przy tej samej wartości parametru r , zauważamy znaczne zmniejszenie nadmiaru energii i przesunięcie położenia maksimum w kierunku rozcieńczonych roztworów składnika zasacowanego wraz ze wzrostem wartości stałej asocjacji.

Dla $r \rightarrow \infty$ położenie maksimum $x_1^{\max}(u) \rightarrow 1$ i jak to zostało znalezione w przypadku ogólnym, wz. /3.2.3.-3a/, granicą nadmiaru energii jest linia prosta dana równaniem:

$$-u^E/\Delta u^0 \quad r=\infty = u_0' x_1$$

w niedomkniętym przedziale wartości $x_1 [0,1)$. Nachylenie tej prostej jest identyczne z wspólną styczną u_0' krzywych $(-u^E/\Delta u^0)$ serii roztworów typu /A,H₁/, daną wz. /4/. W granicy dla $r \rightarrow 0$ położenie maksimum jak również wartość nadmiaru energii dążą do zera, jak to wykazano w przypadku ogólnym / § 3.2.4./.

Cząstkowe molowe nadmiary energii w rozcieńczeniu nieskończonym.

Z wz. /1/ na nadmiar energii, lub bezpośrednio z wzorów ogólnych /3.2.4.-6/ na styczną przy $x_1=0$ i /3.2.4.-7/ na styczną przy $x_2=0$ otrzymujemy następujące wzory na styczne graniczne:

$$/4.2.4.-4/ \quad u_0' = \left[\frac{\partial (-u^E/\Delta u^0)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = 1 - \frac{\ln(1+K^{(p)})}{K^{(p)}}$$

$$/4.2.4.-5/ \quad u_1' = \left[\frac{\partial (-u^E/\Delta u^0)}{\partial x_1} \right]_{x_2=0} = \frac{r}{1+K^{(p)}} \left[1 - \frac{(1+K^{(p)}) \ln(1+K^{(p)})}{K^{(p)}} \right]$$

Wzory te przedyskutowane zostały w przypadku ogólnym /§ 3.2.4./. Jak widzimy styczna przy $x_1=0$ nie zależy od parametru r podczas gdy styczna przy $x_1 = 1$ jest wprost proporcjonalna

do tego parametru. Styczna przy $x_1=0$ jest dużo łatwiej zauważalna w przypadku słabej asocjacji /rys.2a/ niż w przypadku silnej /rys.2b/. Styczna u'_0 jest monotonicznie rosnącą funkcją stałej asocjacji ^(przyjmując wartości) w przedziale $[0, 1]$ jak stała asocjacji rośnie od 0 do $+\infty$. W przedziale tym styczna u'_1 osiąga minimum dla wartości $K^{(\varphi)} \approx 2.2$ bez względu na długość cząsteczki składnika obojętnego, zerując się zarówno dla $K \rightarrow \infty$ jak i dla $K \rightarrow 0$.

4.2.5. Nadmiar entropii.

Wzór na nadmiar entropii wyprowadzimy z ogólnego wzoru /3.2.5.-1/ podstawiając nadmiar swobodnej energii dany przez /4.2.3.-3/ i nadmiar energii dany przez /4.2.4.-1/. Otrzymujemy wtedy:

$$\begin{aligned} /4.2.5.-1/ \quad s^E/R = (s^E/R)^{ath.} + x_1 \left\{ \left(1 - \frac{\Delta u^0}{RT} \right) \left[\frac{\ln(1 + K^{(\varphi)} \varphi_1)}{K^{(\varphi)} \varphi_1} + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right] + \ln \frac{1 + K^{(\varphi)} \varphi_1}{1 + K^{(\varphi)}} \right\} \end{aligned}$$

gdzie: $(s^E/R)^{ath.} = -[x_1 \ln(\varphi_1/x_1) + x_2 \ln(\varphi_2/x_2)]$ oznacza nadmiar entropii mieszaniny atermalnej niezasocjowanej.

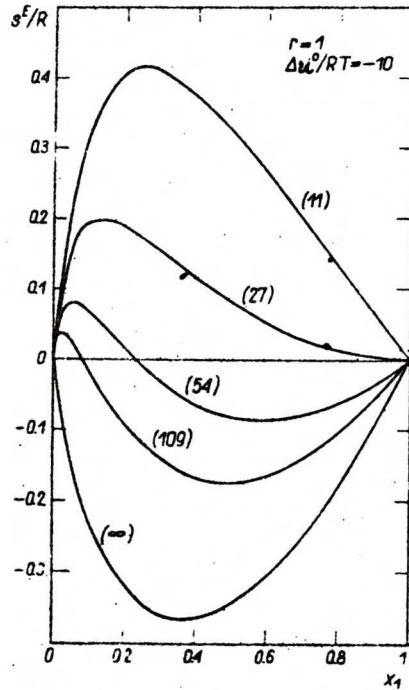
Cząstkowe molowe nadmiary entropii w rozcieńczeniu nieskończonym przedyskutujemy tu jako styczne graniczne przy składach $x_1=0$ i $x_1=1$. Z wzoru /3.2.5.-6/ znajdziemy, korzystając z wzorów na styczne graniczne nadmiaru swobodnej energii wz. /4.2.3.-7/ i wz. /4.2.3.-8/ oraz nadmiaru energii wz. /4.2.4.-4/ i wz. /4.2.4.-5/, na styczne graniczne nadmiaru entropii wzory:

$$/4.2.5.-2/ \quad s'_0 = \left[\frac{\partial (s^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = (s'_0)^{ath.} + \\ + \left(1 - \frac{\Delta u^0}{RT} \right) \left[1 - \frac{\ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right] - \ln(1 + K^{(\varphi)})$$

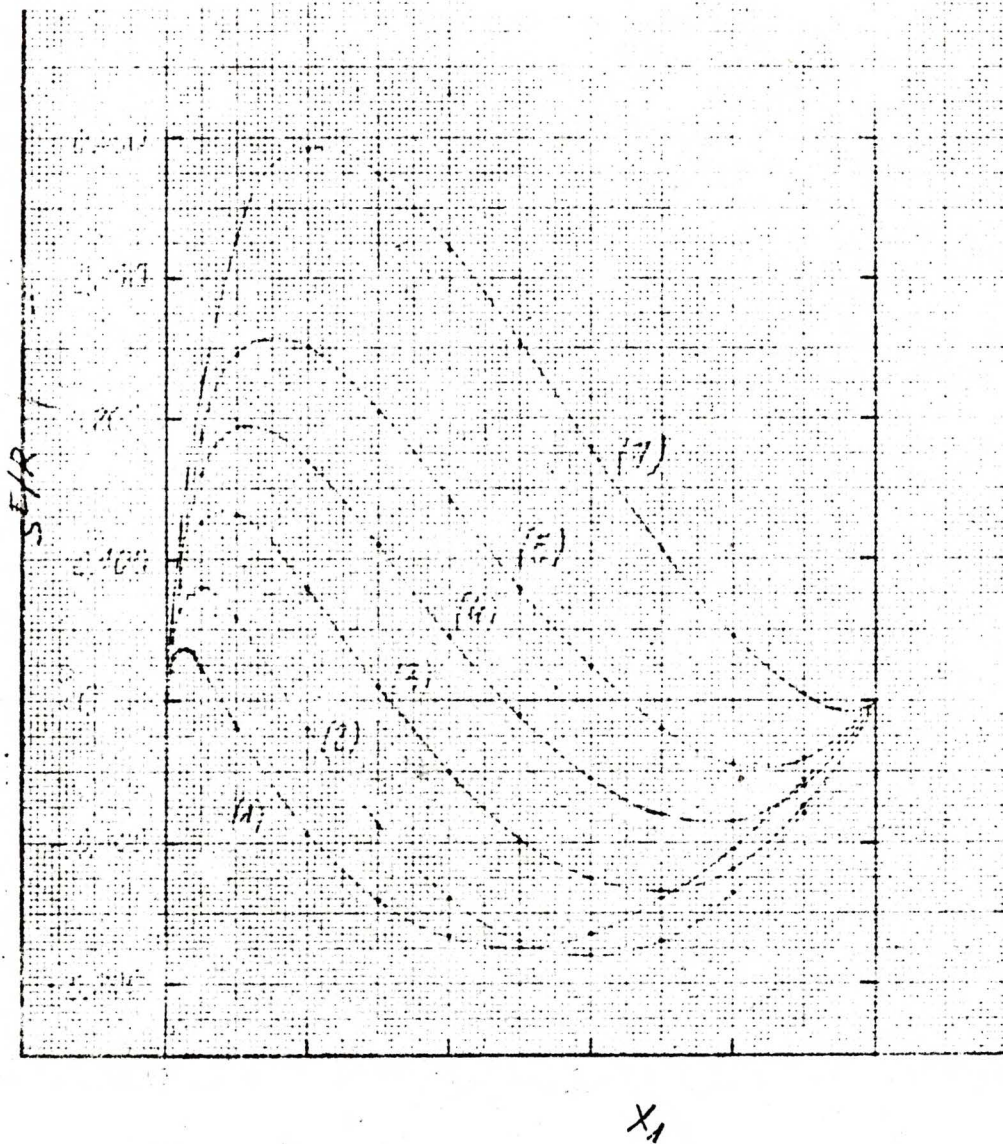
$$/4.2.5.-3/ \quad s'_1 = \left[\frac{\partial (s^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=1} = (s'_1)^{ath.} + \\ + \frac{r}{1 + K^{(\varphi)}} \left\{ \left(1 + \frac{\Delta u^0}{RT} \right) \left[1 - \frac{(1 + K^{(\varphi)}) \ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right] + K^{(\varphi)} \right\}$$

gdzie: $(s'_0)^{ath.}$ i $(s'_1)^{ath.}$ oznaczają odpowiednie styczne nadmiaru entropii roztworu atermalnego niezasocjowanego ($K=0$).

Na rys. 1 przedstawiono wykresy nadmiaru entropii w zależności od składu w serii dla różnych wartości stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$ dla $r = 1$ przyjmując parametr $\Delta u^0/RT = -10$. Porównajmy dodatkowo rys.(4.3.5-3) dla modelu AA-KW, na którym wykreślono wartości stycznych granicznych s'_0 i s'_1 dla $r=1$ w zależności od $1 - X_A^0$. Obserwujemy, że dla niskich wartości stałej asocjacji wartości nadmiaru entropii początkowo rosną wraz ze wzrostem stałej asocjacji /w przypadku $r = 1$ od zera a dla $r \neq 1$ od odpowiednio wysokich wartości początkowych $(s^E/R)^{ath.}$ /. Dalszy wzrost wartości stałej asocjacji pociąga za sobą zmniejszanie się nadmiarów entropii, przejście przez zakres wartości, w którym nadmiar entropii jako funkcja składu wykazuje dodatnio-ujemne wartości aż do ujemnych w całym zakresie stężeń. Obszar wartości dodatnich (w przypadku kiedy $s^E(x)$ przyjmuje wartości dodatnio-ujemne) styczny ze składem $x_1=0$, maleje szybko ze wzrostem stałej asocjacji, niemniej jednak styczna s'_0 staje się równa zero dopiero dla bardzo wysokich wartości stałej asocjacji. W przypadku przedstawionym na rys. 1, dla $r = 1$



Rys. 4.2.5.-1. Nadmiar entropii s^E/R dla różnych wartości stałych asocjacji $K^{(\varphi)}$ (w nawiasach) obliczone dla parametru $r=1$ oraz dla $\Delta u^0/RT = -10$.



Rys. 4.2.5.-2. Nadmiar entropii s^E/R przy $K^{(\varphi)} = 109$ dla różnych wartości parametru r (w nawiasach), przy $\Delta u^0/RT = -10$.

i $\Delta u^0/RT = -10$ styczna $s'_0 = 0$ dla $K_{s'_0=0}^{(\varphi)} \approx e^{11}$ podczas gdy $s'_1 = 0$ już dla $K_{s'_1=0}^{(\varphi)} \approx 23$. W granicy dla $K \rightarrow \infty$, nadmiar entropii dany jest wzorem /3.2.5.-4/ skutecznym dla całej rozważanej tu klasy modeli roztworów atermalnie zasocjowanych.

Zmiany w serii roztworów typu /A,H₁/ nadmiaru entropii jako funkcji składu przedstawiono na rys. 2, na którym przedstawiono serię krzywych s^E/R obliczonych przy różnych wartościach parametru wielkości cząsteczek r przyjmując stałą asocjacji $K^{(\varphi)} = 109$ oraz parametru $\Delta u^0/RT = -10$. Obserwujemy tu wyraźny efekt wielkości cząsteczki rozpuszczalnika obojętnego przejawiający się wzrostem obszaru dodatnich wartości nadmiaru entropii wraz ze wzrostem wartości parametru r . W granicy dla $r \rightarrow \infty$ przy danej skończonej wartości $K^{(\varphi)}$, nadmiar entropii dąży do $+\infty$, natomiast dla $K^{(\varphi)} \rightarrow \infty$ jest opisany wzorem granicznym /3.2.5.-5/:

$$\left(s^E/R\right)_{r=\infty} = -\left(s^M/R\right)_{\varphi_A^0=0} \text{id}$$

Dogodnym sposobem porównywania nadmiaru entropii serii roztworów typu /A,H₁/ jest jak już wspomniałem /§ 3.2.5./, przedstawienie tego nadmiaru w postaci różnicy $\Delta(s^E/R) = s^E/R - (s^E/R)^{\text{ath}}$. Jak to już stwierdzono w przypadku ogólnym, funkcja $\Delta(s^E/R)$ wykazuje obecność wspólnej stycznej określonej ogólnie wzorem /3.2.5.-12/ a danej tu jako:

$$\text{/4.2.5.-4/} \quad \Delta(s'_0) = \left\{ \left(1 - \frac{\Delta u^0}{RT}\right) \left[1 - \frac{\ln\left(1 + \frac{K^{(\varphi)}}{K^{(\varphi)}}\right)}{K^{(\varphi)}} \right] - \ln(1 + K^{(\varphi)}) \right\}$$

Natomiast styczna $\Delta s'_1$ przy $x_1=1$ wykazuje prostą proporcjonalność do parametru r , wz. /3.2.5.-13/ daną w przypadku

modelu Mecke-Kempera /AA-NK/ jako:

$$/4.2.5.-5/ \quad \Delta s'_1 = - \frac{r}{1 + K^{(\varphi)}} \left\{ \left(1 + \frac{\Delta u^0}{RT} \right) \left[1 - \frac{(1 + K^{(\varphi)}) \ln(1 + K^{(\varphi)})}{K^{(\varphi)}} \right] + K^{(\varphi)} \right\}$$

W granicy dla $r \rightarrow \infty$, styczna $\Delta s'_1 \rightarrow -\infty$ a funkcja $\Delta(s^E/R)$ dąży do liniowej funkcji składu, wz. /3.2.3.-13/:

$$\Delta(s^E/R)_{r \rightarrow \infty} = \Delta s'_0 x_1$$

dla x_1 w przedziale $[0, 1)$.

Zachowanie się funkcji $\Delta(s^E/R)$ jest w tym przypadku analogiczne do własności wykazywanej przez nadmiar energii wz. /3.2.4.-3/ oraz przez funkcję $\Delta(r^E/R)$, wz. /3.2.3.-33/.

4.2.6. Nadmiar pojemności cieplnej

Wzór na nadmiar pojemności cieplnej otrzymamy łatwo przez różniczkowanie po temperaturze. Zupełnie ogólnie, dla modeli jednoparametrowych, napisać możemy że:

$$/4.2.6.-1/ \quad c_{\nu}^E/R = - (\Delta u^0/RT)^2 K^{(\varphi)} \frac{\partial(-u^E/\Delta u^0)}{\partial K^{(\varphi)}} + \\ - (\Delta c_{\nu}^0/R) \cdot (-u^E/\Delta u^0)$$

Podstawiając $-u^E/\Delta u^0$ z wzoru /4.2.4.-1/ otrzymamy zaniedbując człon zawierający standardowe ciepło molowe:

$$/4.2.6.-2/ \quad c_{\nu}^E/R = (\Delta u^0/RT)^2 \left[-u^E/\Delta u^0 - \frac{K^{(\varphi)} x_1 (1 - \varphi_1)}{(1 + K^{(\varphi)}) (1 + K^{(\varphi)} \varphi_1)} \right]$$

Powyższy wzór spełnia warunek $c_p^E = 0$ na krańcach przedziału stężeń $x_1=0$ i $x_2=0$ tak jak i dla $K \rightarrow 0$ i $K \rightarrow \infty$.

Cząstkowe molowe nadmiary pojemności cieplnej w rozcieńczeniu nieskończonym.

Wzór na styczne graniczne nadmiaru pojemności cieplnej przy $x_1=0$ i $x_1=1$, otrzymujemy analogicznie jak wzór /2/ z odpowiednich stycznych granicznych nadmiaru energii. Stąd, odpowiednio z wz. /4.2.4.-4/ dla stycznej h_0' przy $x_1=0$ i wz. /4.2.4.-5/ dla stycznej h_1' przy $x_1=1$ otrzymamy:

$$/4.2.6.-3/ \quad c_0' = \left[\frac{\partial (c_p^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = - \left(\frac{\Delta u^0}{RT} \right)^2 \frac{1}{K^{(\varphi)}} \left(u_0' + \frac{K^{(\varphi)}}{1 + K^{(\varphi)}} \right)$$

oraz

$$/4.2.6.-4/ \quad c_1' = \left[\frac{\partial (c_v^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = - \left(\frac{\Delta u^0}{RT} \right)^2 \frac{1}{K^{(\varphi)}} \left(u_1' + \frac{2 + K^{(\varphi)}}{1 + K^{(\varphi)}} \cdot r \right)$$

Styczna c_0' jak to zauważono już w przypadku ogólnym § 3.2.6. nie zależy od parametru wielkości cząsteczek r , a tym samym w serii roztworów typu /A, H₁/ będzie wspólną styczną dla nadmiaru pojemności cieplnej całej serii. Jak można łatwo udowodnić jeśli $\Delta c_v^0 = 0$, zawsze $c_0' < 0$ dla skończonej wartości stałej asocjacji. Natomiast styczna c_1' jest wprost proporcjonalna do parametru r /tak jak w przypadku ogólnym § 3.2.6./ zmienia znak przy $K_{c_1'=0} \approx 1.2$. Tym samym w zakresie niskich wartości stałych asocjacji $K^{(\varphi)} \leq K_{c_1'=0}$ mamy ujemne wartości nadmiarów pojemności cieplnej całym zakresie stężeń $c_v^E < 0$ a dla wyższych wartości $K^{(\varphi)} > K_{c_1'=0}$ nadmiar pojemności cieplnej przyjmuje wartości dodatnio-ujemne, z obszarem wartości ujemnych stycznym z punktem $x_1=0$.

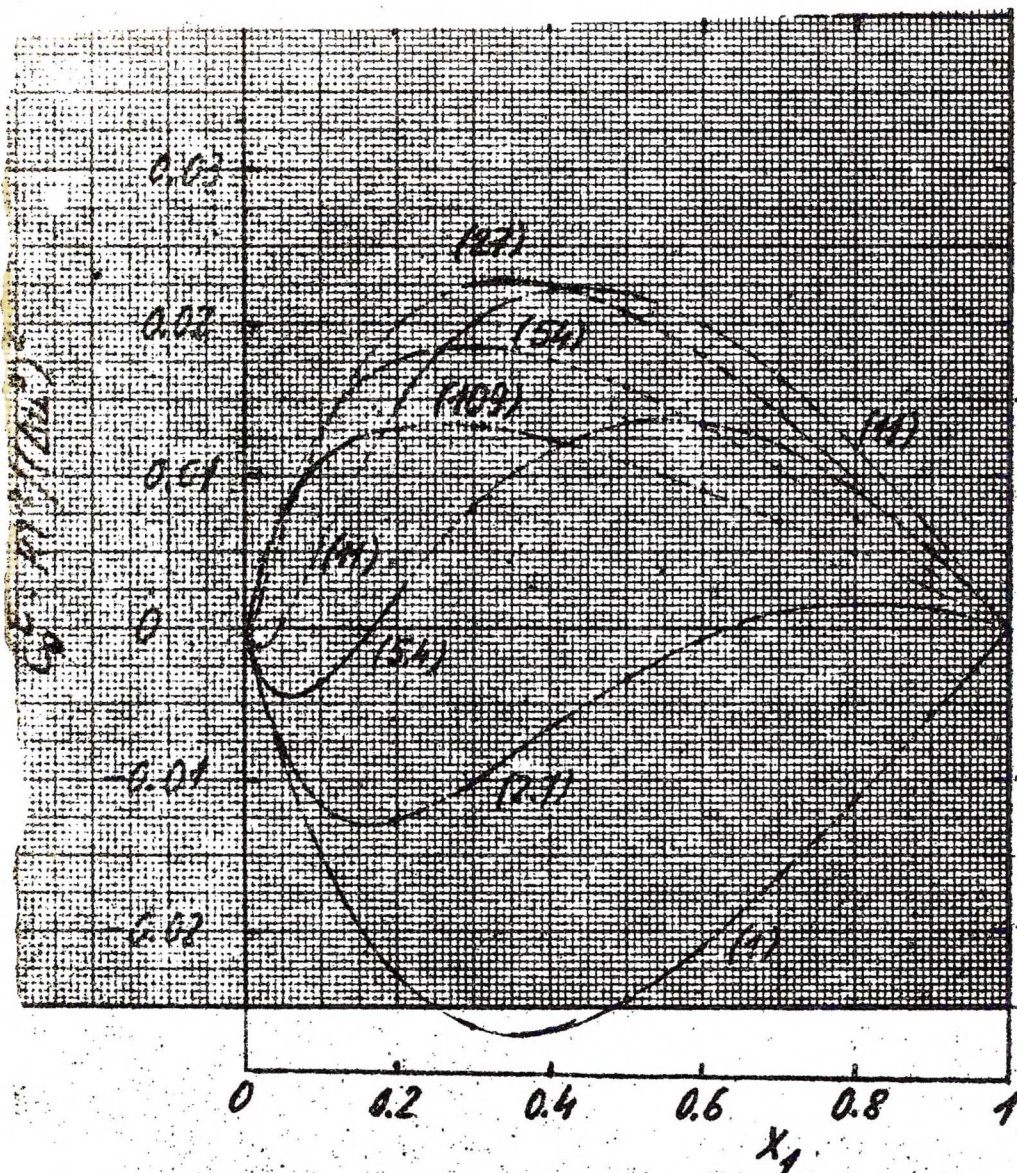
Zmiany nadmiaru pojemności cieplnej $(c_v^E/R)(\Delta u^0/RT)^{-2}$ w serii roztworów przy $r=1$ dla kilku różnych wartości stałych asocjacji $K^{(\varphi)}$ przedstawiono na rys. 1. Jak widzimy, wzrost wartości stałej asocjacji powoduje zmianę wartości c_v^E/R z ujemnych w całym zakresie stężeń do dodatnio-ujemnych. Obszar ujemnych wartości jest w tym przypadku styczny z punktem $x_1=0$ i maleje szybko wraz ze wzrostem wartości stałej asocjacji, ściągając się do zera dla $K^{(\varphi)} \rightarrow \infty$. Dlatego ten obszar może być trudny do wykrycia eksperymentalnie, nie mówiąc już o wspólnej stycznej.

Zależność nadmiaru pojemności cieplnej w serii roztworów typu $/A, H_1/$ przedstawiono na rys. 2. Wykreślono tu krzywe c_v^E w zależności od składu dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r dla asocjacji a/ słabej $K^{(\varphi)} = 109$ i b/ silnej $K^{(\varphi)} = 109$. Zauważamy, że obszar ujemnych wartości c_v^E zwiększa się wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki składnika obojętnego, niemniej wspólna styczna c'_0 staje się możliwa do zauważenia dopiero dla niskich wartości stałej asocjacji. W granicy dla $r \rightarrow \infty$ obszar ujemnych wartości rozciąga się na cały zakres stężeń a funkcja c_v^E staje się liniową funkcją składu wz. /3.2.6-5/:

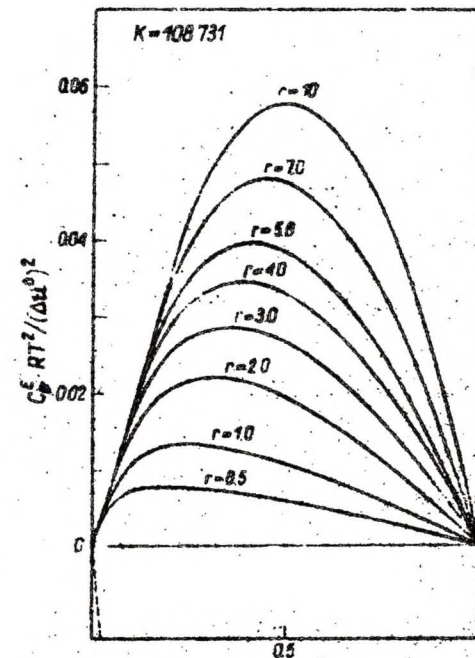
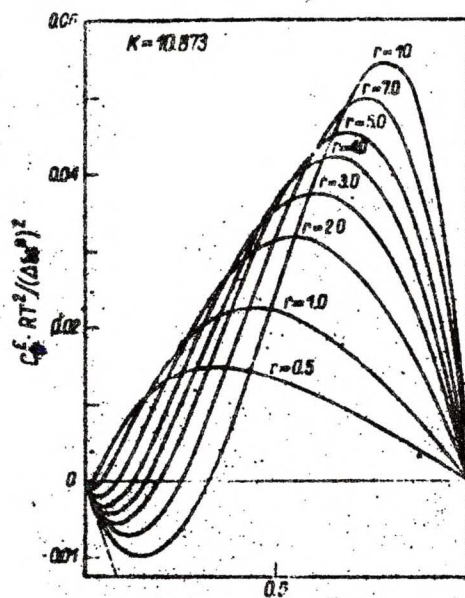
$$c_v^E = c'_0 x_1$$

identyczną w przedziale $[0, 1)$ x_1 ze wspólną styczną c'_0

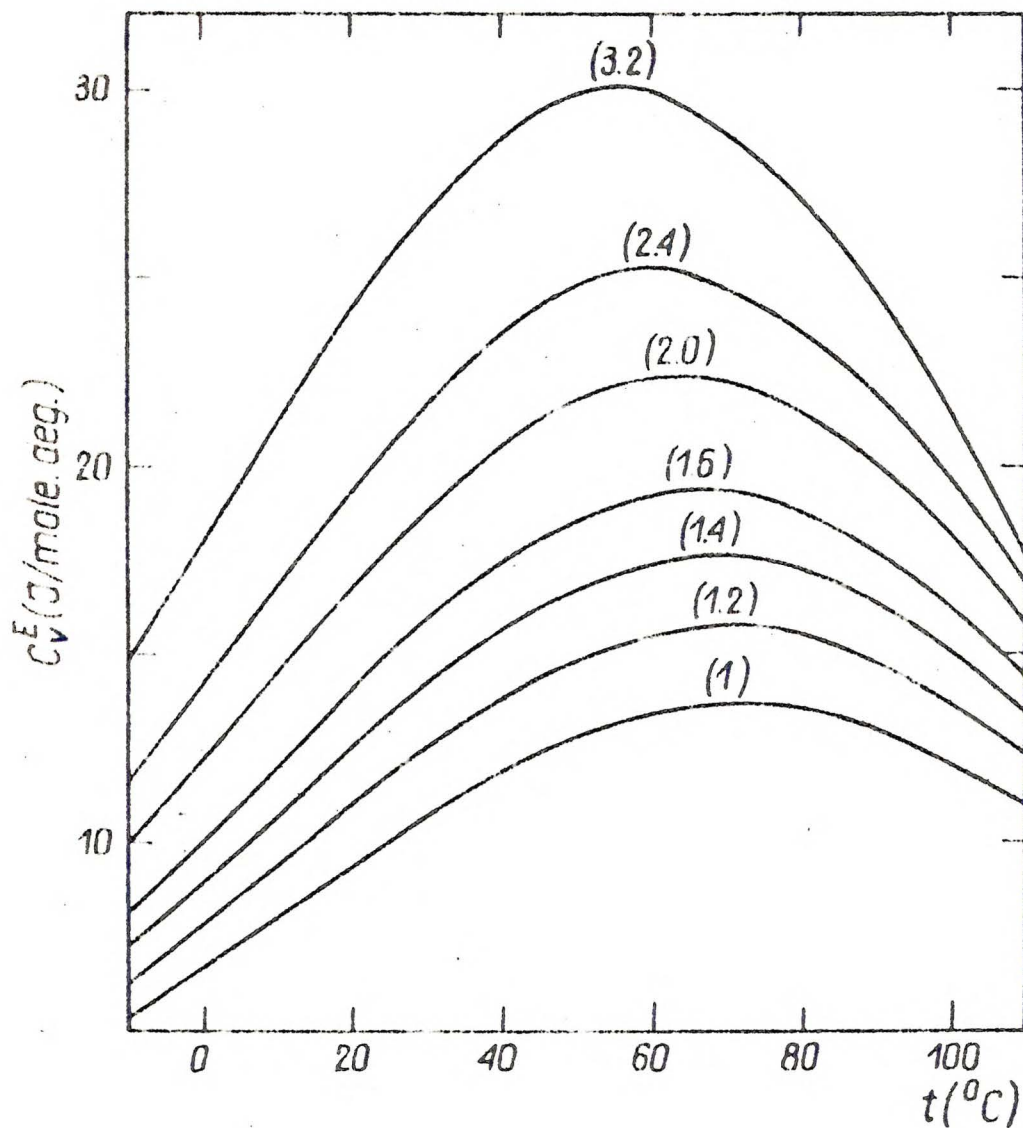
Zmiany nadmiaru pojemności cieplnej c_v^E z temperaturą obliczymy przyjmując modelowo energię wiązania wodorowego i stałą asocjacji $K^{(\varphi)}$ w temperaturze t_0 . Na rys. 3 przedstawiono krzywe c_v^E przy składzie $x_1=0.5$ dla serii roztworów typu $/A, H_1/$ obliczone dla warunków początkowych określających stałą asocjacji $K^{(\varphi)} = 50$ przy $t_0 = 45^\circ\text{C}$ oraz $\Delta u^0 = -25$ kJ/mol. Widzimy, że



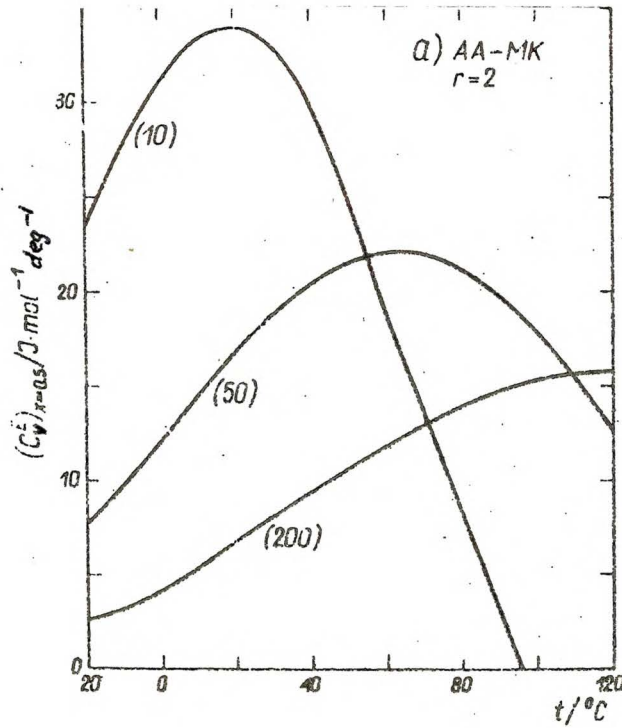
Rys. 4.2.6.-1. Nadmiar pojemności cieplnej jako $c_v^E \cdot RT^2 / (\Delta u^0)^2$ przy $r=1$ dla różnych wartości $K^{(p)}$,



Rys. 4.2.6.-2. Nadmiar pojemności cieplnej jako $c_v^E \cdot RT^2 / (\Delta u^0)^2$ dla różnych wartości parametru r dla $a / K^{(p)} = 10.9$ i $b / K^{(p)} = 109$. Linia przerywana oznaczono wspólną styczną c_0^E .



Rys. 4.2.6.-3. Nadmiar pojemności cieplnej c_v^E dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r (w nawiasach), obliczony przyjmując $K^{(q)} = 50$ w $t = 45^\circ\text{C}$ przy $\Delta u^\circ = -25 \text{ kJ/mol}$.



Rys. 4.2.6.-4. Krzywe nadmiaru pojemności cieplnej c_v^E w zależności od temperatury przy $r=2$ i $\Delta u^0 = -25$ kJ/mol przyjmując różne wartości $K^{(45)}$ w $t=45^{\circ}\text{C}$ (w nawiasach).

$(c_v^E)_{x_1=0.5}$ jako funkcja składu osiąga maksimum tym wyższe im w serii roztworów $/A, H_1/$ długość cząsteczki rozpuszczalnika obojętnego $/a$ więc i parametr $r/$ jest większa.

Na wykresie 4 porównano serię krzywych dla $r = 2$ przyjmując jak poprzednio $\Delta u^0 = -25$ kJ/mol, a jako punkty początkowe szereg różnych wartości $K_{t_0}^{(\varphi)}$ w temperaturze $t_0 = 45^\circ\text{C}$. Obserwujemy, że wartości maksimum krzywej $(c_v^E)_{x_1=0.5}$ szybko maleją jeśli wartość stałej $K_{t_0}^{(\varphi)}$ wzrasta.

4.3. Model roztworu atermalnie zasocjowanego typu

Kretschmera-Wiebe.

4.3.1. Standardowe kolejne entropie asocjacji.

W modelu tym przyjmujemy, że kolejne standardowe entropie asocjacji maleją ze stopniem asocjacji multimeru zgodnie z wzorem:

$$/4.3.1.-1/ \quad \Delta s_{i,i-1}^0 = \Delta s^0 + R \ln \frac{i-1}{i}$$

Stąd standardowe podstawowe entropie asocjacji będą równe:

$$/4.3.1.-2/ \quad \Delta s_i^0 = (i-1) \Delta s^0 + R \ln i$$

4.3.2. Równowaga chemiczna.

Założenia dotyczące kolejnej standardowej entropii, wz. /4.3.1.-1/ i energii, wz. /4.1.-1/ określają korelację kolejnych termodynamicznych stałych asocjacji w zależności od stopnia asocjacji i wzorem:

$$/4.3.2.-1/ \quad K_{i,i-1} = \frac{1}{i-1} \exp \left\{ - \frac{\Delta f^0}{RT} \right\} = \frac{1}{i-1} K$$

Tym samym model ten przewiduje, że stałe asocjacji maleją od stałej dimeryzacji $K_{2,1} = 2K$ do stałej K w granicy dla $i \rightarrow \infty$.

Podstawowe stałe asocjacji wobec wz. /2.2.-7/ łączą się z kolejnymi wzorami:

$$/4.3.2.-2/ \quad K_i = iK^{i-1}$$

Wobec założenia równych zeru standardowych objętości reakcji asocjacji otrzymujemy wz. /3.2.1.-3/, że termodynamiczne stałe asocjacji są wprost proporcjonalne do odpowiednich stałych klasycznych wyrażonych w ułamkach objętościowych. W ten sposób, kolejne klasyczne stałe asocjacji $K_{i,i-1}^{(\varphi)}$ jak i podstawowe stałe $K_i^{(\varphi)}$ będą korelować się, względem parametru i , analogicznymi wzorami jak stałe termodynamiczne:

$$/4.3.2.-3/ \quad a/ \quad K_{i,i-1}^{(\varphi)} = \frac{1}{i-1} K^{(\varphi)} \quad b/ \quad K_i^{(\varphi)} = i(K^{(\varphi)})^{i-1}$$

gdzie:

$$/4.3.2.-4/ \quad K^{(\varphi)} = eK$$

Mając określoną w ten sposób korelację podstawowych stałych asocjacji możemy rozwiązać równanie działania mas, względem ułamka objętościowego monomeru składnika asocjującego 1, dane ogólnym wzorem /3.2.1.-5/ jako:

$$\sum_{i=2}^{\infty} K_i^{(\varphi)} \varphi_A^i + \varphi_A - \varphi_1 = 0$$

Zauważmy, że szereg $\sum_{i=1}^{\infty} i (K^{(\psi)} \varphi_A)^{i-1}$ jest wobec $K^{(\psi)} \varphi_A < 1$ /cołatwo wykazać/ zbieżny do granicy:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i (K^{(\psi)} \varphi_A)^{i-1} = (1 - K^{(\psi)} \varphi_A)^{-2}$$

skąd otrzymamy, na ułamek objętościowy monomeru w czystym składniku zasocjowanym wzór:

$$/4.3.2.-5/ \quad \varphi_A^0 = \left(1 + 2K^{(\psi)} - \sqrt{1 + 4K^{(\psi)}} \right) / 2(K^{(\psi)})^2$$

a w mieszaninie:

$$/4.3.2.-6/ \quad \varphi_A = \left(1 + 2K^{(\psi)} \varphi_1 - \sqrt{1 + 4K^{(\psi)} \varphi_1} \right) / 2(K^{(\psi)})^2 \varphi_1$$

Ułamki objętościowe nominalnego składnika obojętnego i jego monomeru są równe jak to znaleziono w przypadku ogólnym, wz. /3.2.2-3 b/.

Wyprowadzimy teraz wzory na ułamki molowe monomerów.

Z wzoru /3.2.2.-7/ dla korelacji podstawowych stałych asocjacji danej wzorem /4.3.2.-3b/, wobec $K^{(\psi)} \varphi_A < 1$, występujący tam szereg geometryczny jest zbieżny do wartości:

$$/4.3.2.-7/ \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_{A_i}}{i} = \frac{1}{K^{(\psi)}} \sum_{i=1}^{\infty} (K^{(\psi)} \varphi_A)^i = \varphi_1 (1 - K^{(\psi)} \varphi_A)$$

i analogicznie:

$$/4.3.2.-8/ \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_{A_i}^0}{i} = 1 - K^{(\psi)} \varphi_A^0$$

Stąd znajdziemy wzory na ułamki molowe monomeru A i B w roztworze:

$$/4.3.2.-9/ \quad x_A = \varphi_A / (\varphi_1/x_1 - K^{(\varphi)} \varphi_1 \varphi_A)$$

$$/4.3.2.-10/ \quad x_B = \varphi_2 / (\varphi_2/x_2 - r K^{(\varphi)} \varphi_1 \varphi_A)$$

oraz na ułamek molowy monomeru A w czystym składniku zasocjowanym:

$$/4.3.2.-11/ \quad x_A^0 = 1 - K^{(\varphi)} \varphi_A^0 = (\varphi_A^0)^{1/2}$$

albo:

$$/4.3.2.-12/ \quad x_A^0 = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K^{(\varphi)}}}$$

4.3.3. Współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej energii.

Z ogólnego wzoru /3.2.3.-5/ na wsp. aktywności składnika zasocjowanego 1 i wz. /3.2.3.-7/ dla składnika obojętnego 2 wobec wz. /4.2.2.-7/ + /4.2.2.-9/ otrzymujemy:

$$/4.3.3.-1/ \quad \ln \gamma_1 = \ln (\gamma_1)^{ath.} + \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_1 \varphi_A^0} - K^{(\varphi)} (\varphi_A^0 - \varphi_1 \varphi_A)$$

$$/4.3.3.-2/ \quad \ln \gamma_2 = \ln (\gamma_2)^{ath.} + r K^{(\varphi)} \varphi_1 \varphi_A$$

Nadmiar swobodnej energii z wzoru /3.2.3.-8/ napiszemy wtedy jako:

$$/4.3.3.-3/ \quad r^E/RT = (r^E/RT)^{ath.} + x_1 \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_A^0 \varphi_1} - K^{(\varphi)} (\varphi_A^0 - \varphi_A)$$

gdzie: $(f^E/RT)^{ath.}$ oraz $(\gamma_1)^{ath.}$ i $(\gamma_2)^{ath.}$ oznaczają odpowiednio nadmiar swobodnej energii i nominalne współczynniki aktywności mieszaniny atermalnej niezasocjowanej $K = 0$ dane odpowiednio wzorami /3.2.3.-9/ oraz /3.2.3.-3/ i /3.2.3.-4/.

Zmiany nadmiaru swobodnej energii jako funkcji składu w zależności od stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$ przedstawiono na wykresach /1 a/ dla $r = 1$ i /1b/ dla $r = 2$. Na rys. 2 przedstawiono współrzędne maksimum $(f^E/RT)^{max.}$ i $(x_1)^{max. (f)}$ w zależności od $1 - x_A^0$ w przypadku $r = 1$. Współrzędne te dają się wtedy wyrazić przy pomocy bardzo prostych wzorów:

$$/4.3.3.-4/ \quad (x_1)_{r=1}^{max. (f)} = \frac{1}{K^{(\varphi)}} \left[(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}} - 1 \right] (\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}}$$

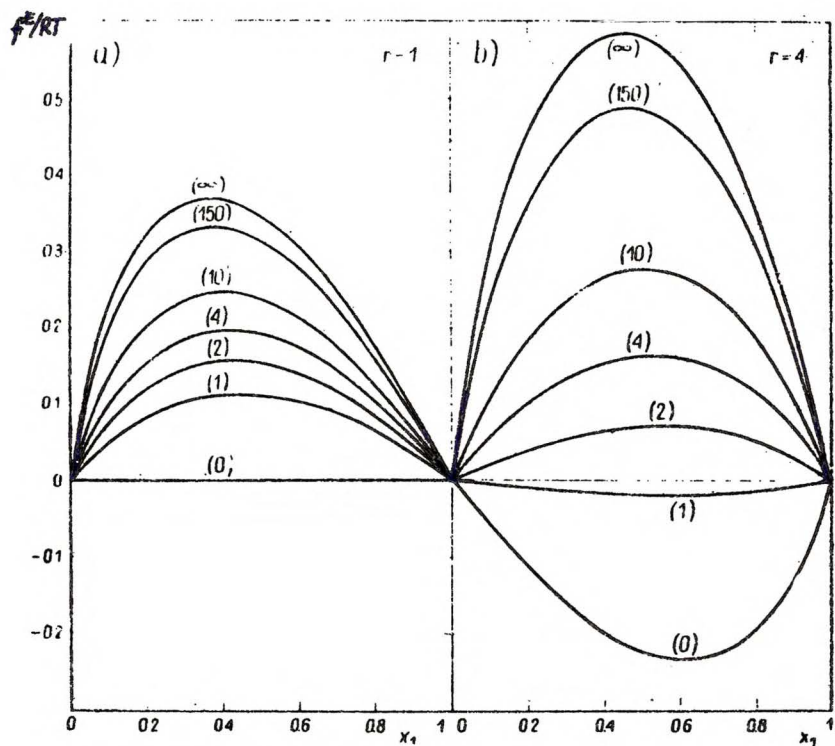
$$/4.3.3.-5/ \quad (f^E/RT)_{r=1}^{max} = \frac{1}{K^{(\varphi)}} \left(\sqrt{(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}}} - 1 \right)^2$$

gdzie $(\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}}$ jest granicznym współczynnikiem aktywności danym z wz. /4.3.2.-11/ jako :

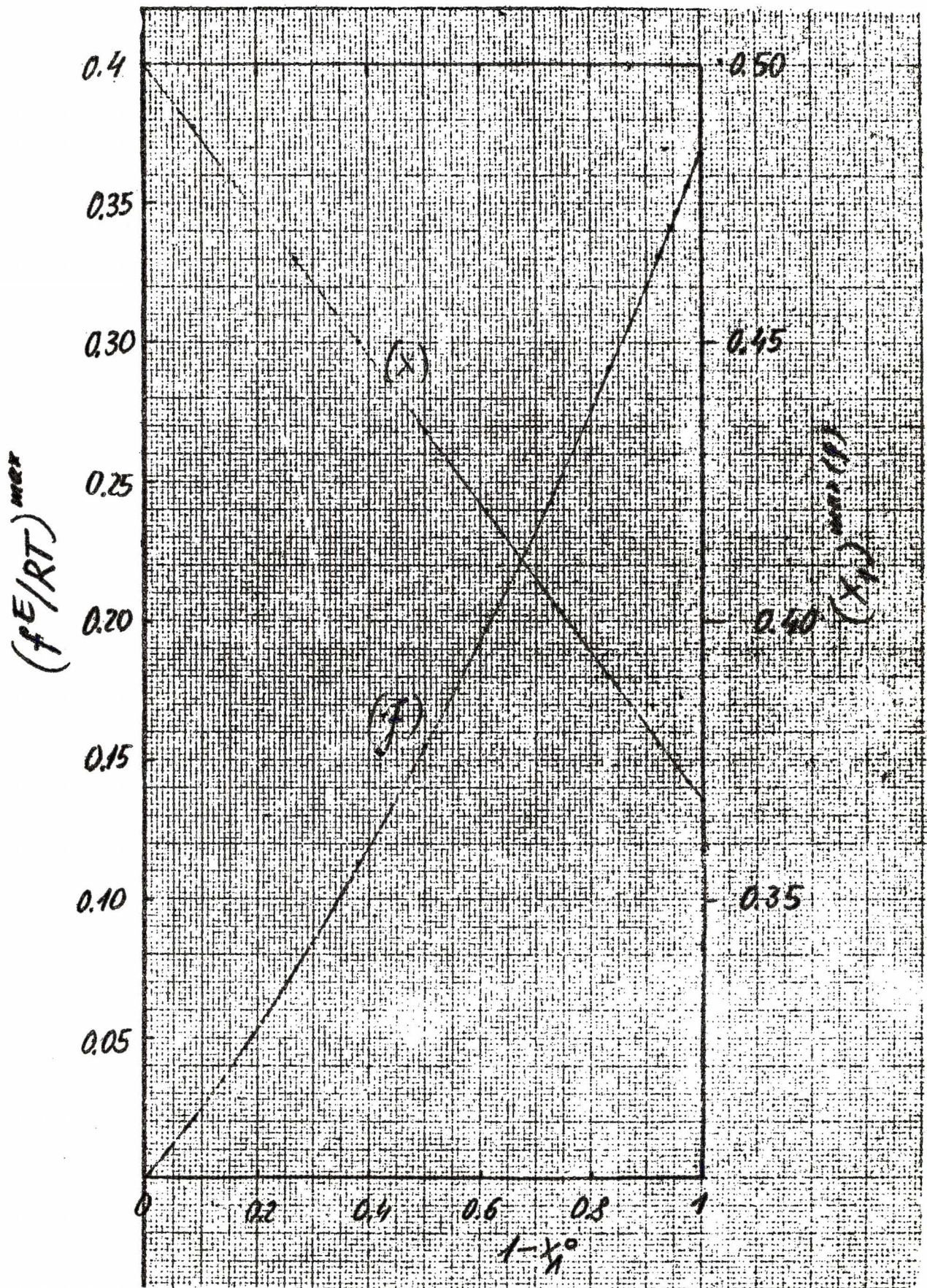
$$/4.3.3.-6/ \quad (\gamma_1)_{\substack{x_1=0 \\ r=1}} = (x_A^0)^{-2} \exp \left\{ - (1 - x_A^0) \right\}$$

Dla tego przypadku, jeśli $K \rightarrow 0$ to $(f^E/RT)_{r=1} \rightarrow 0$ a $(x_1)_{r=1}^{max. (f)} = 0.5$. Natomiast w granicy dla $K \rightarrow \infty$ obie te współrzędne osiągają wspólną wartość: $(f^E/RT)_{r=1}^{max} = (x_1)_{r=1}^{max. (f)} = \frac{1}{e} \approx 0.368$ jak to zostało znalezione $\varphi_A^0=0$ $\varphi_A^0=0$ w przypadku ogólnym wz. /3.2.3.-16/.

Jak można zauważyć na rys. 1 i 2 nadmiar energii swobodnej f^E/RT jako funkcja stałej asocjacji osiąga szybko wartości



Rys. 4.3.3.-4. Nadmiar swobodnej energii f^E/RT dla r6nych wartosci klasycznej sta-
lej asocjacji $K^{(v)} = e \cdot K$ (w nawiasach) dla
 $a/r = 1$ oraz $b/r = 4$.



Rys.4.3.3.-1. Współrzędne maksimum nadmiaru swobodnej energii w zależności od $1-x_A^0$ dla $r = 1$

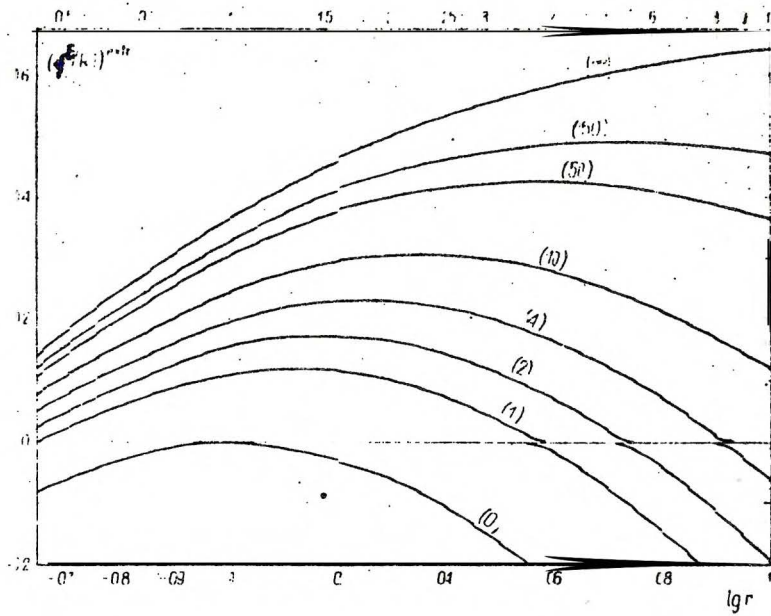
bliskie wartości granicznej $(f^E/RT)_{\varphi_A^0=0}$ dla $K \rightarrow \infty$. Położenie maksimum przesuwają się tylko nieznacznie w kierunku mniejszych stężeń składnika zasocjowanego, dla φ_A^0 malejącego w przedziale $[0, 1]$.

Zbadamy teraz zmiany nadmiaru swobodnej energii w serii roztworów typu $/A, H_1/$. Na rys. 3 wykreślono maksimum nadmiaru swobodnej energii jako funkcję parametru wielkości cząsteczek r dla różnych wartości stałych asocjacji $K^{(\varphi)}$. Dla ilustracji zmian w całym zakresie stężeń dla takiej serii podano rys. 4. dla dwu przypadków a/ asocjacji słabej $/K^{(\varphi)} = 10.9/$ i b/ asocjacji silnej $/K^{(\varphi)} = 109/$. Z wykresów tych widzimy, że dla silnie zasocjowanych związków obserwujemy względnie szeroki zakres wartości parametru wielkości cząsteczek r , w którym nadmiar swobodnej energii jest w przybliżeniu stały. Jak to zostało znalezione w przypadku ogólnym w granicy dla $K \rightarrow \infty$ i $r \rightarrow \infty$, nadmiar swobodnej energii staje się równy swobodnej energii mieszania roztworu idealnego branej ze znakiem przeciwnym, wz. /3.2.3.-35/. Natomiast dla skończonej wartości K , przy $r \rightarrow \infty$ zdąża do $-\infty$. W przypadku funkcji

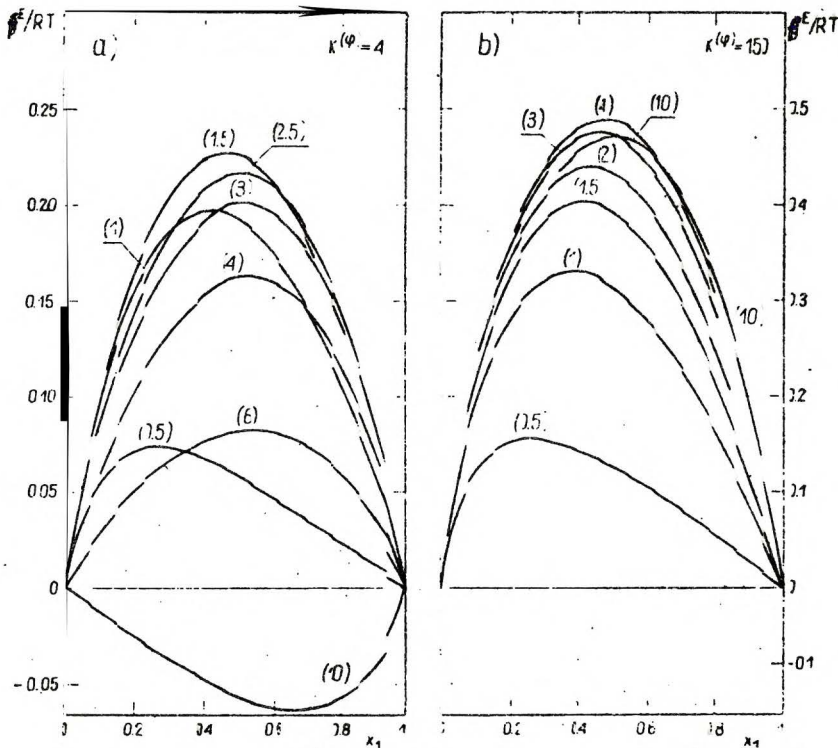
$\Delta(f^E/RT)$ zdefiniowanej przez /3.2.3.-27/, w granicy dla $r \rightarrow \infty$ znajdujemy, że wyrażać się będzie równaniem linii prostej /3.2.3.-33/:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Delta(f^E/RT) = \Delta f_0' x_1$$

gdzie $\Delta f_0'$ jest styczną funkcji $\Delta(f^E/RT)$ przy $x_1=0$ daną wzorem /4.3.3-9 / a wspólną dla całej serii roztworów typu $/A, H_1/$.



Rys. 4.3.3.-3. Ekstremum krzywej nadziaru swobodnej energii f^E/RT dla różnych wartości stałej $K^{(\psi)}$ (w nawiasach) w zależności od parametru wielkości cząsteczek r .



Rys. 4.3.3.-4. Nadziar swobodnej energii f^E/RT dla różnych wartości parametru r (w nawiasach) w zależności od ułamka molekowego składnika samosocjującego dla a/ $K^{(\psi)} = 4$ oraz b/ $K^{(\psi)} = 150$. <http://rcin.org.pl>

Współczynniki aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

Z ogólnych wzorów /3.2.3.-17/ i /3.2.3.-18/ znajdujemy wobec /4.3.2.-11/ wzory współczynników aktywności w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu:

$$/4.3.3.-7/ \quad \ln (\gamma_1)_{x_1=0} = \ln (\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath.}} - (1 - x_A^0) - 2 \ln x_A^0$$

$$/4.3.3.-8/ \quad \ln (\gamma_2)_{x_2=0} = \ln (\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}} + r(1 - x_A^0)$$

gdzie: $(\gamma_1)_{x_1=0}^{\text{ath.}}$ i $(\gamma_2)_{x_2=0}^{\text{ath.}}$ są granicznymi współczynnikami aktywności mieszaniny atermalnie niezassocjowanej, danymi wz.

/3.2.3.-19/ i wz. /3.2.3.-20/.

Granica dla $K \rightarrow \infty$ jest wspólna dla całej tej klasy modeli roztworów atermalnie zasocjowanych /§ 3.2.3.1./ dając jako szczególny przypadek dla $r=1$ znany wzór Desaytera /porównaj wz. /3.2.3.-25//.

W przypadku analizy zmian nadmiaru swobodnej energii w serii roztworów dwuskładnikowych typu /A, H₁/ dogodne jest badanie funkcji w postaci różnicy, wz. /3.2.3.-27/. Jak wykazano ogólnie, styczna w punkcie $x_1=0$ będzie wspólną dla całej serii, jako że nie jest funkcją parametru r :

$$/4.3.3.-9/ \quad \Delta f_0^e = \left[\frac{\partial \Delta(f^E/RT)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = - (1 - x_A^0) - 2 \ln x_A^0$$

Natomiast styczna w punkcie $x_2=0$, będzie wprost proporcjonalna do tego parametru:

$$/4.3.3.-10/ \quad \Delta f_1^e = \left[\frac{\partial \Delta(f^E/RT)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = + r(1 - x_A^0)$$

4.3.4. Nadmiar energii.

Z ogólnego wzoru na nadmiar energii wz. /3.2.4.-3/ wobec φ_A/x_A i φ_A^0/x_A^0 podstawionych ze wzoru /4.3.2.-9/ i /4.3.2.-11/ otrzymamy dla tego modelu wzór:

$$/4.3.4.-1/ \quad -u^E/\Delta u^0 = K^{(\varphi)}(\varphi_A^0 - \varphi_A) x_1$$

Ponieważ $\Delta u^0 < 0$, nadmiar entalpii jest dodatni. Wzór /1/ czyni zadość warunkom granicznym i tak zarówno dla $x_1=0$ i $x_2=0$ jak i dla $K \rightarrow 0$ i $K \rightarrow \infty$ mamy, że: $u^E = 0$.

Dla najprostszego przypadku kiedy $r=1$, otrzymujemy w jawnej postaci wzory na współrzędne maksimum nadmiaru energii jako funkcji składu:

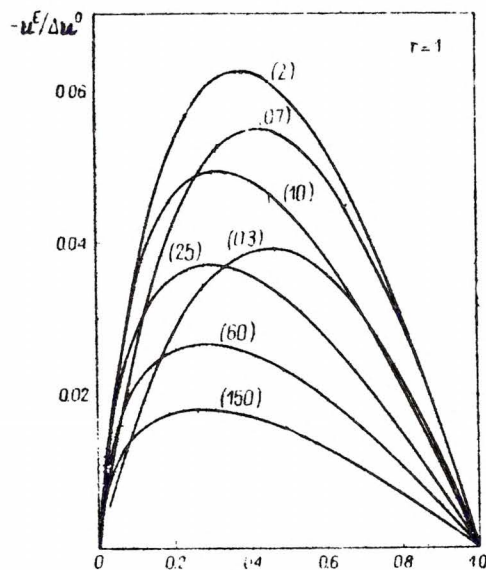
$$/4.3.4.-2/ \quad a/ \quad \left(-u^E/\Delta u^0\right)_{r=1}^{\max} = x_A^0 (1 - x_A^0)/4$$

$$b/ \quad \left(x_1\right)_{r=1}^{\max(u)} = (1 + x_A^0) / 4$$

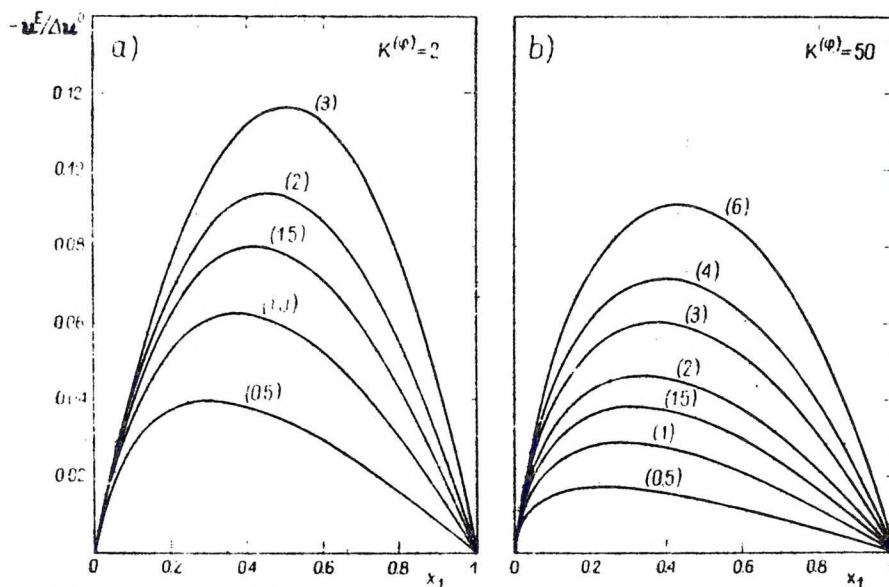
Na rysunku 1 przedstawiono wykres serii krzywych nadmiaru energii $-u^E/\Delta u^0$ przy $r = 1$ dla różnych wartości stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$.

Zauważmy tu, że $\left(-u^E/\Delta u^0\right)_{r=1}^{\max}$ osiąga wartość maksymalną jako funkcja stałej asocjacji, równą 0.0625 dla $K^{(\varphi)} = 2$ /lub $x_A^0 = 0.5$ /. Położenie maksimum $\left(x_1\right)_{r=1}^{\max(u)}$ przesuwa się od składu 0.5 do 0.25, kiedy stała asocjacji zmienia się od 0 do $+\infty$.

Prześledźmy teraz zmiany nadmiaru energii w seriach rozтворów typu /A, H₂/, przedstawione na rys. 2 dla dwu przypadków



Rys. 4.3.4.-1. Nadmiar energii $-u^E/\Delta u^0$ przy różnych wartościach stałej asocjacji $K^{(\phi)}$ (w nawiasach) dla $r=1$. Linia przerywaną oznaczono przesunięcie maksimum.



Rys. 4.3.4.-2. Nadmiar energii $-u^E/\Delta u^0$ przy różnych wartościach parametru r (w nawiasach) dla $a/K^{(\phi)} = 2$ i $b/K^{(\phi)} = 50$. Linia przerywaną oznaczono wspólną styczną a linią kropkowaną przesunięcie maksimum.

asocjacji: a/ słabej $/K^{(\varphi)} = 2 /$ i b/ silnej $/K^{(\varphi)} = 50/$ w szerokim przedziale wartości parametru wielkości cząsteczek r . Wraz ze wzrostem długości cząsteczki składnika obojętnego wzrasta wartość nadmiaru energii, przy czym maksimum przesuwają się w kierunku wyższych stężeń składnika obojętnego. W granicy dla $r \rightarrow \infty$ położenie maksimum $(x_1)^{\max(u)} \rightarrow 1$ i jak to znalezione w przypadku ogólnym, wz. /3.2.3.-3a/ otrzymujemy nadmiar energii dany linią prostą o wzorze:

$$\left(-u^E/\Delta u^0\right)_{r=\infty} = u_0' x_1$$

spełnionym w przedziale niedomkniętym $[0, 1)$ nominalnego ułamka molowego x_1 . Nachylenie tej prostej jest identyczne ze wspólną styczną serii roztworów typu $/A, E_1/$ daną wz. /4.3.4. - 3 / . W granicy dla $r \rightarrow 0$, położenie maksimum $(x_1)^{\max(u)} \rightarrow 0$ a nadmiar energii również dąży do zera jak to wykazano w przypadku ogólnym /§ 3.2.4./.

Cząstkowe molowe nadmiary energii w rozcieńczeniu nieskończonym.

Cząstkowe molowe nadmiary energii w rozcieńczeniu nieskończonym są wprost proporcjonalne do odpowiednich stycznych granicznych funkcji $-u^E/\Delta u^0$, danych wzorami:

$$/4.3.4.-3/ \quad u_0' = \left[\frac{\partial(-u^E/\Delta u^0)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = K^{(\varphi)} \varphi_A = 1 - x_A^0$$

$$/4.3.4.-4/ \quad u_1' = \left[\frac{\partial(-u^E/\Delta u^0)}{\partial x_1} \right]_{x_2=0} = -r x_A^0 (1 - x_A^0) / (2 - x_A^0)$$

Wzory te zostały przedyskutowane w przypadku ogólnym /§3.2.4./.

Jak widzimy, styczna przy $x_1=0$ nie zależy od parametru wielkości cząsteczki r , tym samym będzie wspólna dla serii roztworów typu /A, \bar{K}_1 /, co ilustruje rys. 2, na którym porównano zachowanie się serii nadmiarów energii w przypadku asocjacji a/ słabej $K^{(\varphi)} = 2/1$ b/ silnej $K^{(\varphi)} = 50/$. Zauważymy, że wspólna styczna w przypadku słabej asocjacji jest wyraźnie widoczna w przeciwieństwie do asocjacji silnej. Jako funkcja stałej asocjacji styczna u'_1 jest monotonicznie rosnącą od 0 do 1 jak stała asocjacji wzrasta od zera do $+\infty$. Natomiast styczna u'_2 jest wprost proporcjonalna do parametru r i dla $r \rightarrow \infty$ maleje do $-\infty$. Jako funkcja stałej asocjacji wykazuje minimum równe $(u'_1)_{\min} = (\sqrt{2} - 1)^2$ dla $x_A^0 = 2 - \sqrt{2}$ a dla $K^{(\varphi)} \rightarrow 0$ jak i $K^{(\varphi)} \rightarrow \infty$ jest równa zero.

4.3.5. Nadmiar entropii.

Wzór na nadmiar entropii wyprowadzimy z wzoru /3.2.5.-1/ jako różnicę nadmiaru energii wz. /4.3.4.-1/ i nadmiaru swobodnej energii, wz. /4.3.3.-3/ :

$$/4.3.5.-1/ \quad s^E/R = (s^E/R)^{ath.} - \left[\left(1 + \frac{\Delta u^0}{RT} \right) K^{(\varphi)} (\varphi_A^0 - \varphi_A) + \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_A^0 \varphi_1} \right]$$

gdzie: $(s^E/R)^{ath.} = -[x_1 \ln(\varphi_1/x_1) + x_2 \ln(\varphi_2/x_2)]$ jest nadmiarem entropii mieszaniny atermalnej niezasocjowanej $K=0$.

Styczne graniczne nadmiaru entropii przy składach $x_1=0$ i $x_1=1$, wprost proporcjonalne do cząstkowych molowych nadmiarów entropii w rozcieńczeniu nieskończonym, otrzymamy ze stycznych granicznych: nadmiaru energii, wz. /4.3.4.-3/ i

wz. /4.3.4.- 4 / oraz nadmiar swobodnej energii, wz. /4.3.3.- 7 /
i /4.3.3.- 8 /:

$$/4.3.5.-2/ \quad s'_0 = \left[\frac{\partial (s^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = (s'_0)^{ath.} +$$

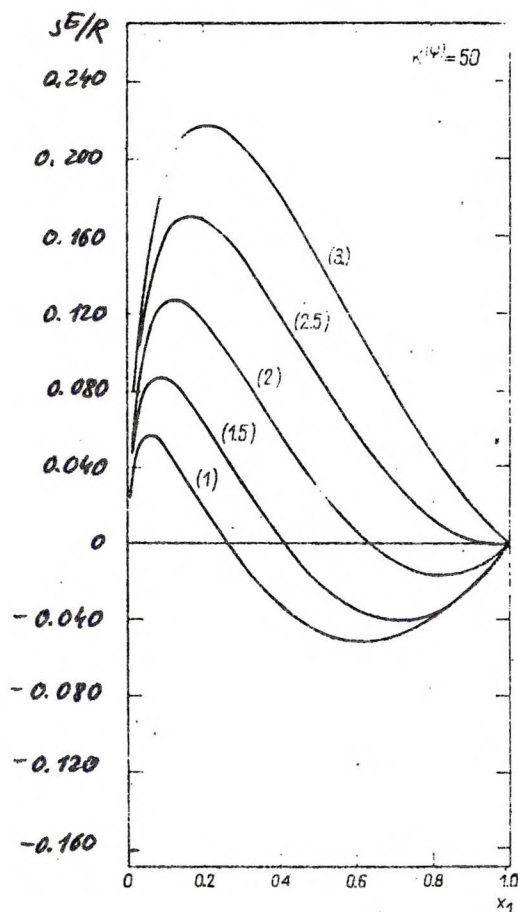
$$+ \left(1 - \frac{\Delta u^0}{RT} \right) (1 - x_A^0) + 2 \ln x_A^0$$

$$/4.3.5.-3/ \quad s'_1 = \left[\frac{\partial (s^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=1} = \sqrt{(s'_1)^{ath.} + \tau (1 - x_A^0) \left(1 + \frac{\Delta u^0}{RT} \cdot \frac{x_A^0}{2 - x_A^0} \right)}$$

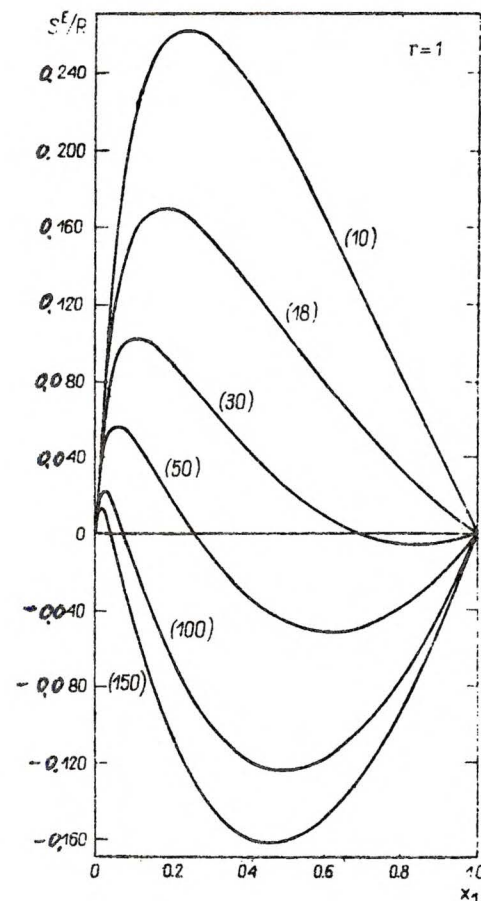
gdzie: $(s'_0)^{ath.}$ i $(s'_1)^{ath.}$ oznaczają odpowiedniestyczne nadmia-
ru entropii roztworu atermalnego niezasocjowanego.

Na rys. 1 pokazano serię obliczeń modelowych nadmiaru entropii jako funkcji składu w serii dla różnych wartości sta-
łej asocjacji $K^{(\varphi)}$ dla $r = 1$ przyjmując parametr $\Delta u^0/RT = -10$.
Oprócz tego, na rys. 3 przedstawiono styczne graniczne s'_0 i s'_1 w przypadku, kiedy $\tau = 1$, w zależności od $1 - x_A^0$.

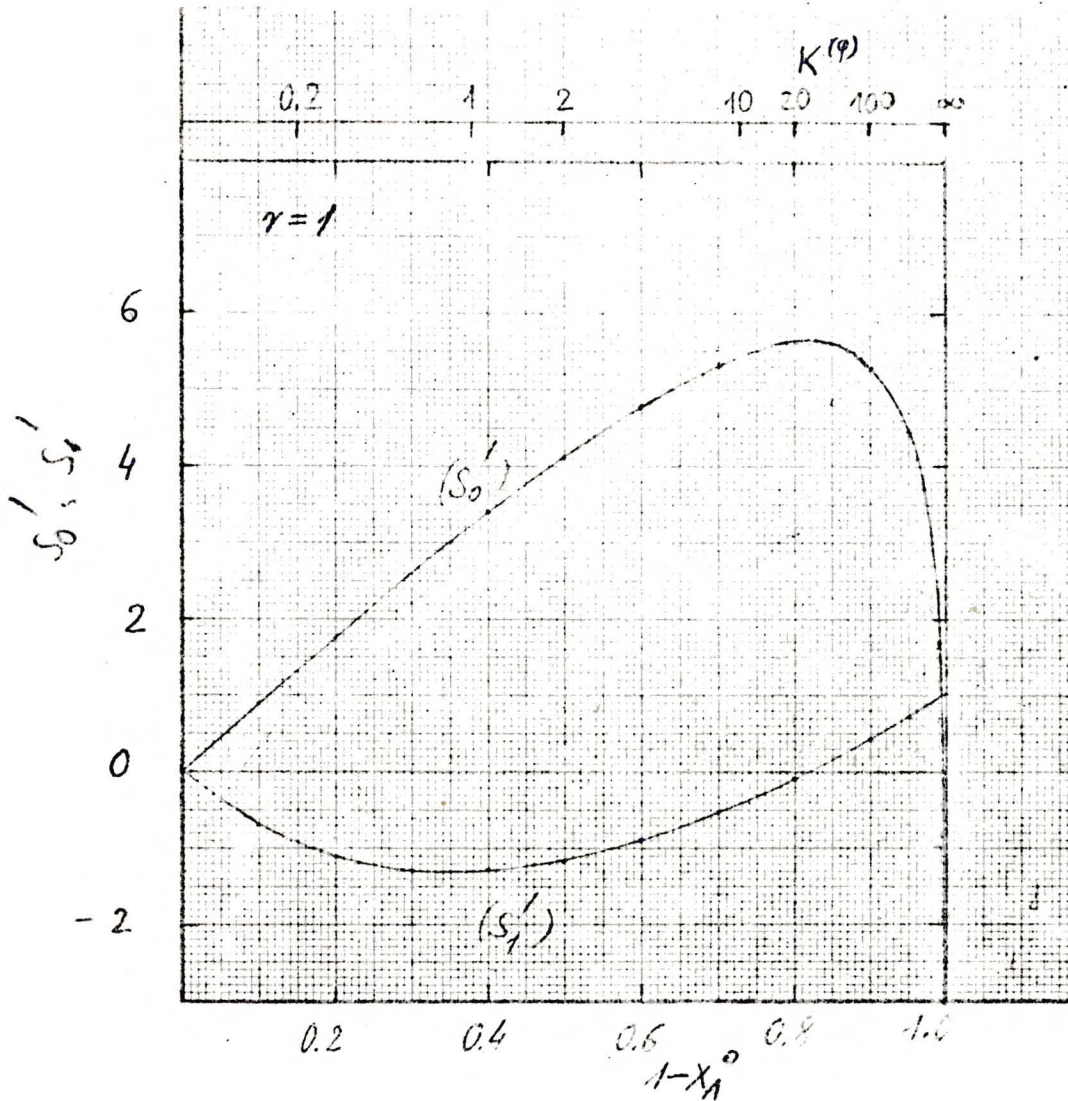
Obserwujemy, że wraz z wzrostem wartości stałej asocjacji, w zakresie niskich wartości stałej asocjacji wartoś-
ci nadmiaru entropii początkowo rośnie /dla $r=1$ od zera, a dla $r \neq 1$ od odpowiednio wysokich wartości początkowych $(s^E/R)^{ath.}$.
Dalszy wzrost wartości stałej asocjacji powoduje zmniejszenie się nadmiaru entropii, przejście do zakresu w którym wykazuje dodatnio-ujemne wartości aż do ujemnych w całym zakresie stę-
żeń dla odpowiednio wysokich wartości stałej. Obszar wartości dodatnich styczny z punktem $x_1=0$ maleje szybko ze wzrostem stałej, jednakże dopiero dla b. wysokich wartości stałej stycz-
na $s'_0 = 0$.



Rys. 4.3.5.-2. Nadmiar entropii s^E/R dla $K^{(\psi)}=50$ $\Delta u_{12}^0=-10$ przy różnych wartościach parametru r (w nawiasach).



Rys. 4.3.5.-1. Nadmiar entropii s^E/R dla $r=1$, $\Delta u_{12}^0=-10$, przy różnych wartościach stałej asocjacji $K^{(\psi)}$ (w nawiasach).



Rys. 4.3.5.-3. Styczne graniczne nadmiaru entropii przy $x_1=0$ - styczna s'_0 , oraz przy $x_1=1$ - styczna s'_1 w zależności od $1-x_A^0$ dla parametru wielkości cząsteczek $r = 1$.

W przypadku zilustrowanym rys. 1, styczna $s'_0 = 0$ dla $K_{s'_0=0}^{(\varphi)} = 57000$ podczas gdy $s'_1 = 0$ już dla stosunkowo niskiej wartości stałej $K_{s'_1=0}^{(\varphi)} = 27$. W granicy dla $K^{(\varphi)} \rightarrow \infty$, nadmiar entropii dany jest wzorem /3.2.5.-4/ wspólnym całej rozważanej tu klasie modeli roztworów.

Zmiany nadmiaru entropii s^E/R w serii roztworów typu /A,H₁/ przedstawiono na rys. 2. Modelowe obliczenia nadmiaru entropii wykonano dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r przyjmując stałą asocjacji $K^{(\varphi)} = 50$, a parametr $\Delta u^0/RT = -10$. Efekt zwiększenia cząsteczki rozpuszczalnika obojętnego jest tu wyraźnie widoczny i przejawia się wzrostem obszaru dodatnich wartości nadmiaru entropii. W granicy dla $r \rightarrow \infty$ przy danej skończonej wartości stałej asocjacji $(s^E/R) \rightarrow +\infty$, podczas gdy dla $K \rightarrow \infty$ granicą dla $r \rightarrow \infty$ opisuje ogólny całej klasie roztworów wzór /3.2.5.-5/.

$$\left(s^E/R \right)_{r \rightarrow \infty, \varphi_A^0 = 0} = - \left(s^M/R \right)_{id.}$$

Dogodnym sposobem porównywania nadmiarów entropii w serii roztworów typu /A,H₁/ jest jak to już pokazano /§ 3.2.5./, przedstawienie w postaci różnicy $\Delta(s^E/R) = s^E/R - (s^E/R)_{ath}$. Funkcja $\Delta(s^E/R)$ wykazuje wtedy obecność wspólnej stycznej określonej wz. /3.2.5.-12/ a danej dla tego modelu wzorem:

$$/4.3.5.-4/ \quad \Delta s'_0 = \left(1 - \frac{\Delta u^0}{RT} \right) (1 - x_A^0) + 2 \ln x_A^0$$

Styczna przy $x_1 = 1$ jest wprost proporcjonalna do parametru r . Daną ogólnie wz. /3.2.5.-13/ przepisujemy dla tego modelu jako:

$$/4.3.5.-5/ \quad \Delta s'_1 = r(1 - x_A^0) \left(1 + \frac{\Delta u^0}{RT} \cdot \frac{x_A^0}{2 - x_A^0} \right)$$

W granicy dla $r \rightarrow \infty$, styczna $\Delta s'_1 \rightarrow -\infty$ a funkcja $\Delta(s^E/R)$ dąży do równania prostej w przedziale $x_1 [0, 1)$:

$$\Delta(s^E/R)_{r \rightarrow \infty} = \Delta s'_0 x_1$$

identycznej z wspólną styczną $\Delta s'_0$. Tego typu zachowanie się funkcji $\Delta(s^E/R)$ wykazuje również /§ 3.2.3./ nadmiar swobodnej energii $\Delta(f^E/RT)$ w czym podobne są własności wykazywanej przez nadmiar energii /§3.2.4./.

4.3.6. Nadmiar pojemności cieplnej.

Wzór na nadmiar pojemności cieplnej wyprowadzimy łatwo w oparciu o wzór /4.2.6.-1/ przedstawiając $-u^E/\Delta u^0$ z wzoru /4.3.4.-1/ i zauważając, że:

$$\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial K^{(\varphi)}} = \frac{1}{\varphi_A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial K^{(\varphi)}} = \frac{-2 \varphi_A}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_A}$$

$$\frac{\partial \ln \varphi_A^0}{\partial K^{(\varphi)}} = \frac{1}{\varphi_A^0} \frac{\partial \varphi_A^0}{\partial K^{(\varphi)}} = \frac{-2 \varphi_A^0}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_A^0}$$

Otrzymujemy wtedy na nadmiar pojemności cieplnej wzór:

$$/4.3.6.-1/ \quad c_V^E/R = K^{(\varphi)} x_1 \left\{ \left(\frac{\Delta u^0}{RT} \right)^2 \left[\frac{1 - K^{(\varphi)} \varphi_A}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_A} \varphi_A + \frac{1 - K^{(\varphi)} \varphi_A^0}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_A^0} \varphi_A^0 \right] + (\Delta c_V^0/R) (\varphi_A - \varphi_A^0) \right\}$$

Przyjmując dla uproszczenia $\Delta c_V^0 = 0$, wzór ten przepisujemy jako:

$$/4.3.6.-2/ \quad c_V^E/R = \left(\frac{\Delta u^0}{RT}\right)^2 K^{(\varphi)} x_1 \left(\frac{1 - K^{(\varphi)} \varphi_A}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_A} \varphi_A - \frac{1 - K^{(\varphi)} \varphi_A^0}{1 + K^{(\varphi)} \varphi_A^0} \varphi_A^0 \right)$$

Wzór ten czyni zadość warunkom granicznym: dla $x_1=0$ i $x_1=1$ tak jak i dla $K \rightarrow 0$ i $K \rightarrow \infty$ nadmiar ciepła molowego równy jest zeru.

Cząstkowe molowe nadmiary pojemności cieplnej w rozcieńczeniu nieskończonym są wprost proporcjonalne do odpowiednich stycznych granicznych przy $x_1=0$ i $x_1=1$. Wzory na te styczne otrzymujemy ze stycznych nadmiaru energii przy $x_1=0$ i $x_1=1$, odpowiednio wz. /4.3.4.-3 / i /4.3.4.-4 / w analogiczny sposób jak dla nadmiaru pojemności cieplnej. Otrzymujemy wtedy:

$$c_0' = \left[\frac{\partial (c_V^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=0} = \left(\frac{\Delta u^0}{RT}\right)^2 (1 - x_A^0) \left[\frac{x_A^0}{2 - x_A^0} + \right. \\ \left. + (\Delta c_V^0/R) (\Delta u^0/RT)^{-2} \right]$$

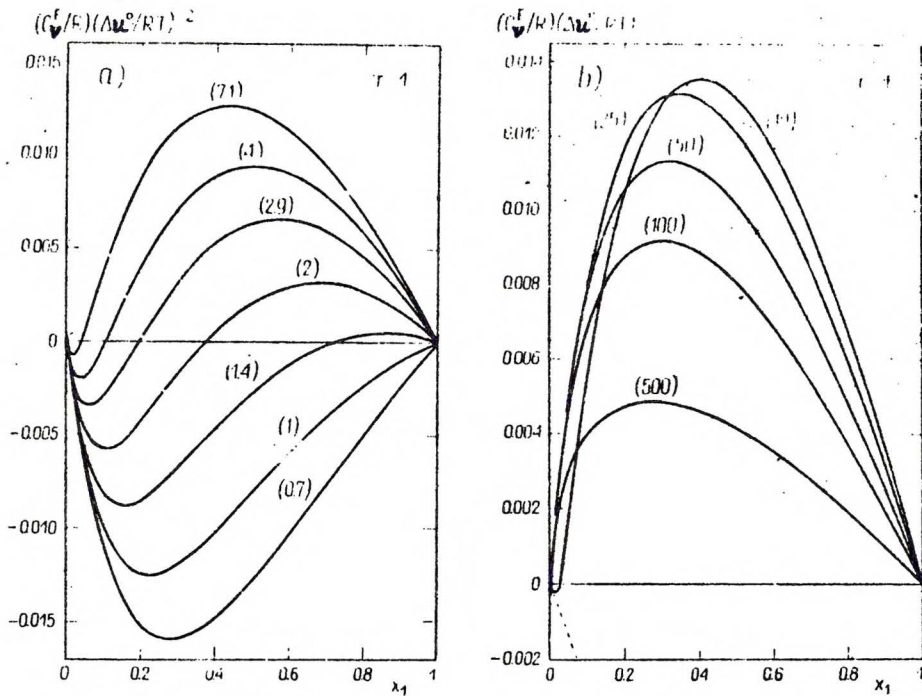
$$c_1' = \left[\frac{\partial (c_V^E/R)}{\partial x_1} \right]_{x_1=1} = r \left(\frac{\Delta u^0}{RT}\right)^2 \frac{x_A^0 (1 - x_A^0)}{2 - x_A^0} \left[\frac{2 - (2 - x_A^0)^2}{(x_A^0)^2} + \right. \\ \left. + (\Delta c_V^0/R) (\Delta u^0/RT)^{-2} \right]$$

Styczna c_0' jak już zauważone to zostało w przypadku ogólnym /§ 3.2.6./ nie zależy od parametru r a stąd w serii roztworów typu $/A, H_1/$ stanowić będzie wspólną styczną nadmiarów pojemności cieplnej tej serii układów. Jak to można łatwo znaleźć, jeśli

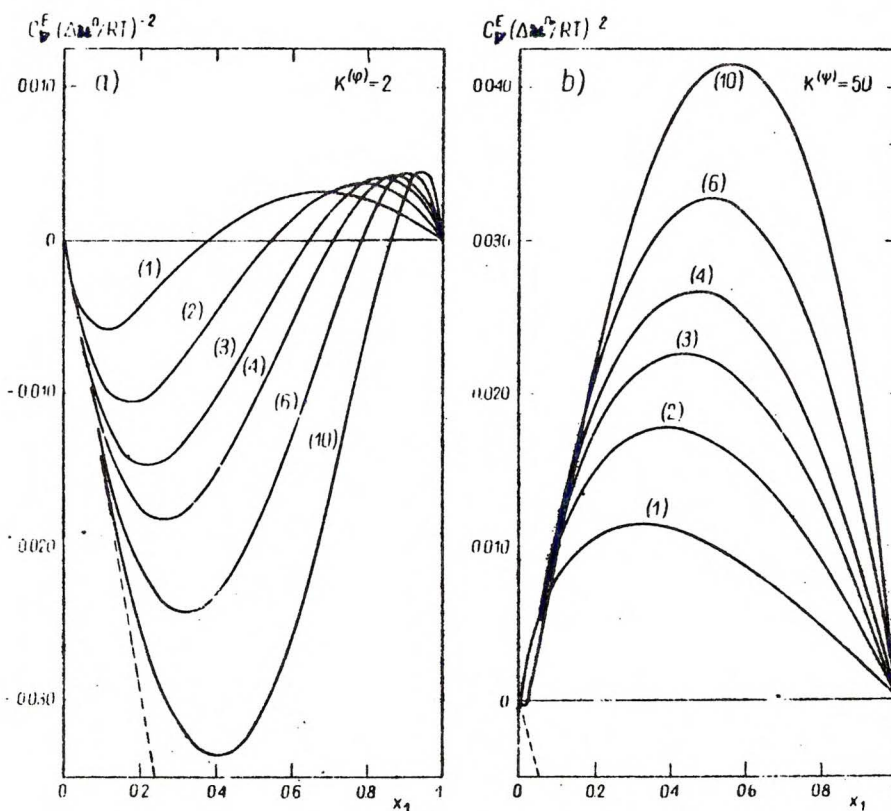
przyjmujemy $\Delta c_v^0=0$, styczna ta jest zawsze ujemna $c_v^0 < 0$ dla skończonej wartości stałej asocjacji. Natomiast styczna c_v^1 jest wprost proporcjonalna do parametru r /porównaj wzory ogólne w § 3.2.6./ i zmienia znak dla stałej asocjacji równej $K_{c_1^0=0}^{(\psi)} = 1 + 1/\sqrt{2}$ /lub $x_A^0 = 2 - \sqrt{2}$ /. W ten sposób w zakresie niskich wartości stałej asocjacji $K^{(\psi)} \leq K_{c_1^0=0}^{(\psi)}$ nadmiar pojemności cieplnej są ujemne w całym zakresie stężeń, $c_v^E < 0$ a dla wyższych wartości $K^{(\psi)} > K_{c_1^0=0}^{(\psi)}$ nadmiar pojemności cieplnej jest dodatnio-ujemny jako funkcja składu z obszarem wartości ujemnych stycznym z punktem $x_1=0$.

Na rys. 1 zilustrowano zmiany nadmiaru pojemności cieplnej $(c_v^E/R) (\Delta u^0/RT)^{-2}$ w serii roztworów przy $r = 1$ dla kilku różnych wartości stałych asocjacji $K^{(\psi)}$. Wzrost wartości stałej asocjacji powoduje zmianę wartości c_v^E/R z wartości ujemnych w całym zakresie stężeń do dodatnio-ujemnych. Obszar ujemnych wartości jest wtedy styczny z punktem $x_1=0$ i maleje szybko wraz z wzrostem wartości stałej asocjacji ściągając się do zera dla $K \rightarrow \infty$. Dlatego też obszar ten może być niekiedy b. trudny do uchwycenia eksperymentalnie nie mówiąc już o wspólnej stycznej.

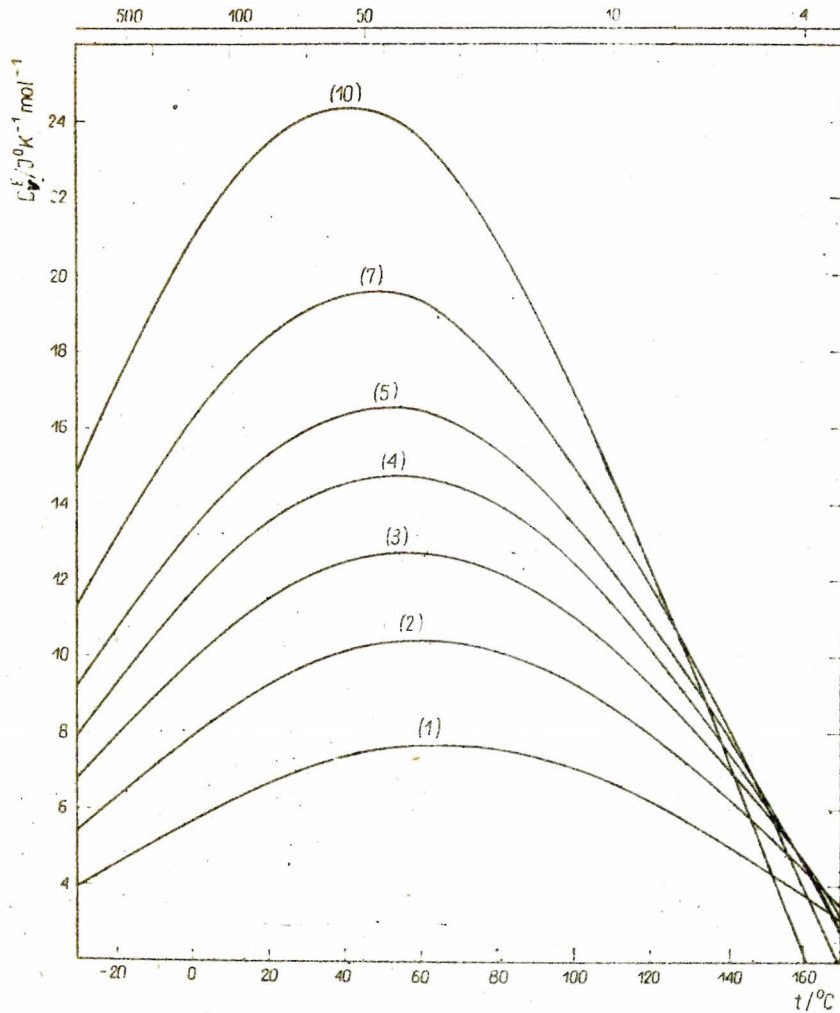
Zależność nadmiaru pojemności cieplnej w serii roztworów typu /A,H₁/ przedstawiono na rys. 2. Wykreślono tu krzywe c_v^E jako funkcji składu dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r dla asocjacji a/ słabej $K^{(\psi)} = 2$ i b/ silnej $K^{(\psi)} = 50$. Zauważymy, że obszar ujemnych wartości c_v^E zwiększa się wraz ze wzrostem długości cząsteczki składnika obojętnego niemniej wspólna styczna c_v^0 pozostaje niemożliwa do zauważenia dla wysokich wartości stałych asocjacji ale może być wykryta dla serii roztworów tworzonej przez słabo zasocjowany składnik.



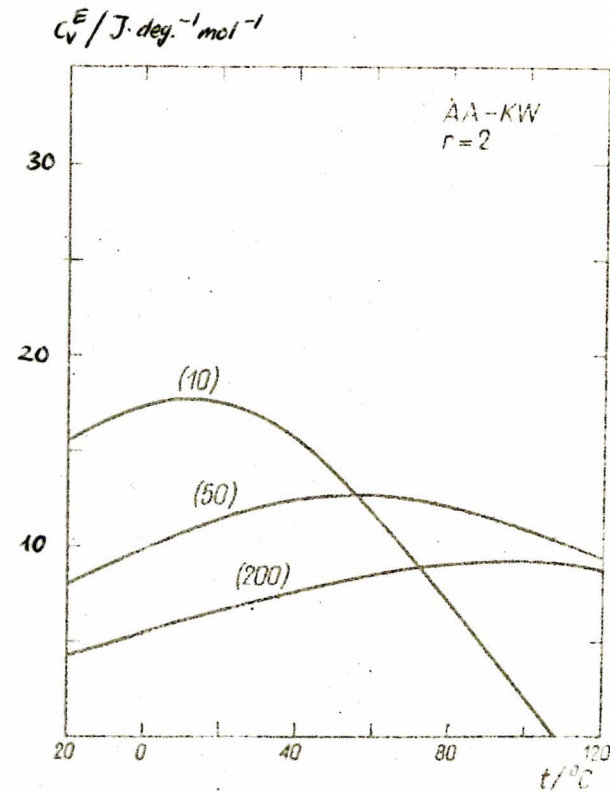
Rys. 4.3.6.-1. Nadmiar pojemności cieplnej jako $c_v^E \cdot RT^2 / (\Delta u^0)^2$ przy $r=1$ w zależności od składu x_1 dla różnych wartości stałej asocjacji $K^{(p)}$ (w nawiasach).



Rys. 4.3.6.-2. Nadmiar pojemności cieplnej jako $c_v^E \cdot RT^2 / (\Delta u^0)^2$ w zależności od x_1 dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r , przy $a/K^{(p)} = 2$ oraz $b/K^{(p)} = 50$.



Rys. 4.3.6.-3. Nadmiar pojemności cieplnej c_v^E dla różnych wartości parametru wielkości cząsteczek r (w nawiasach), obliczony przyjmując $K^{(\varphi)} = 50$ w $t=45^{\circ}\text{C}$ przy $\Delta u^0 = -25 \text{ kJ/mol}$.



Rys. 4.3.6.-4. Krzywe nadmiaru pojemności cieplnej c_v^E w zależności od temperatury, przy $r=2$ i $\Delta u^0 = -25 \text{ kJ/mol}$ przyjmując różne wartości $K^{(\varphi)}$ w $t=45^{\circ}\text{C}$ (w nawiasach).

W granicy dla $r \rightarrow \infty$ obszar ujemnych wartości rozwija się na cały zakres stężeń a funkcja c_v^E staje się liniową funkcją składu, wz. /3.2.6.- 5 / w przedziale $[0, 1)$ x_1 o nachyleniu c_0^E :

$$\left(c_v^E/R\right)_{r=\infty} = c_0^E x_1$$

Zmiany nadmiar pojemności cieplnej c_v^E z temperaturą obliczymy przyjmując modelowo energię wiązania wodorowego Δu^0 i stałą asocjacji $K^{(\varphi)}$ w temperaturze t_0 . Na rys. 3 przedstawiono wykres serii krzywych c_v^E przy składzie $x_1=0.5$ dla różnych wartości parametru r dla warunków początkowych określonych stałą asocjacji $K^{(\varphi)} = 50$ przy $t_0 = 45^\circ\text{C}$ oraz $\Delta u^0 = -25\text{kJ/mol}$. Widzimy, że $\left(c_v^E\right)_{x_1=0.5}$ jako funkcja składu osiąga maksimum tym wyższe im w serii roztworów typu /A,H₁/ długość cząsteczki rozpuszczalnika obojętnego /a więc i parametr r / jest większa.

Na wykresie 4 porównano serię krzywych dla $r=2$ przyjmując jak poprzednio $\Delta u^0 = -25\text{kJ/mol}$ dla różnych wartości początkowych stałych $K_{t_0}^{(\varphi)}$ w temperaturze $t_0 = 45^\circ\text{C}$. Zauważymy, że wartości maksimum krzywej $\left(c_v^E\right)_{x_1=0.5}$ szybko maleją jeśli wartości stałej $K_{t_0}^{(\varphi)}$ rośnie.

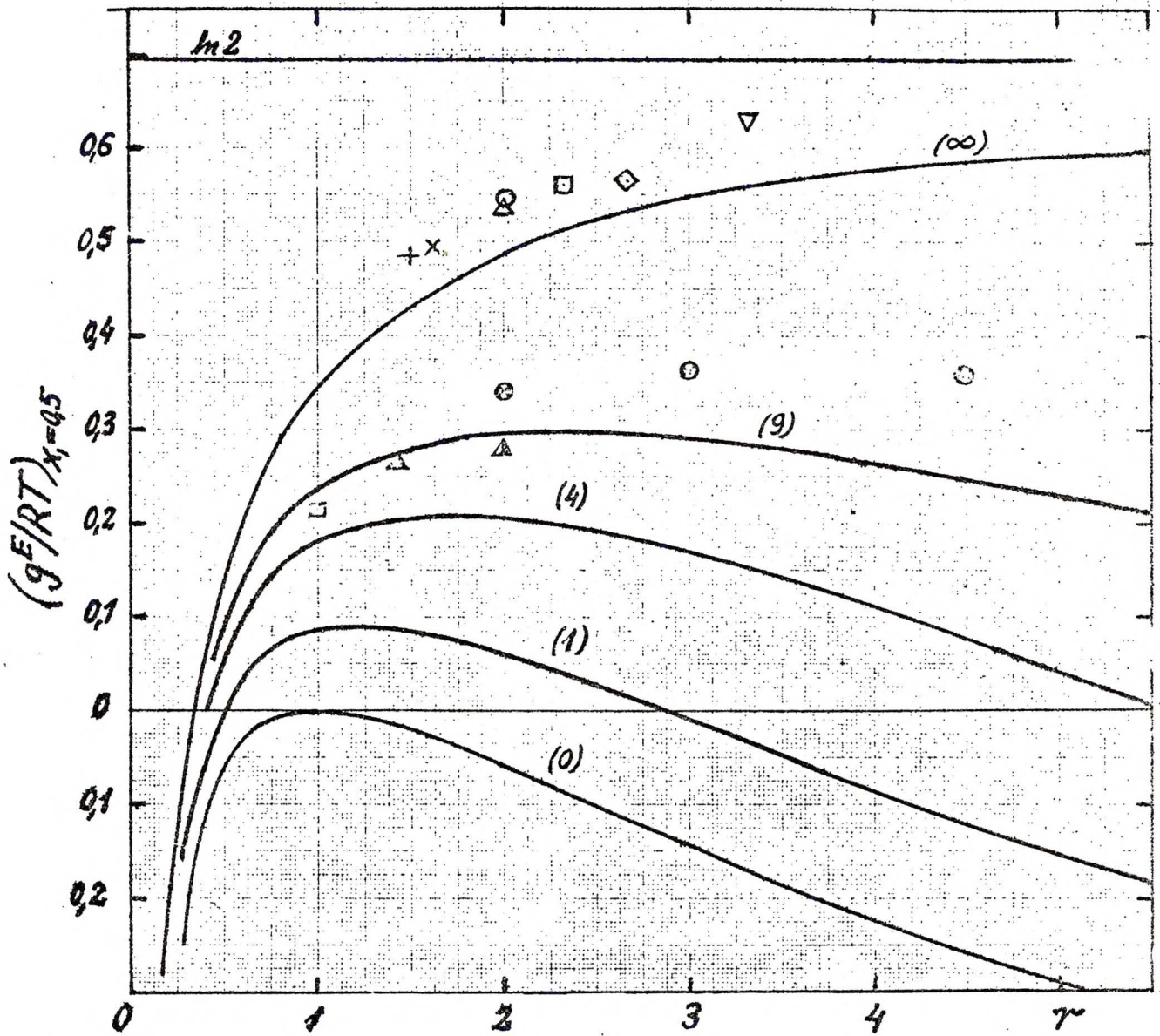
5. Dyskusja.

5.1. Oszacowanie oddziaływań residualnych do termodynamicznych funkcji nadmiarowych.

5.1.1. Wstęp.

Asocjacja jest związana z obecnością silnie polarnych grup funkcyjnych, dlatego też obok efektu chemicznego należy w modelach roztworów zasocjowanych uwzględnić udział oddziaływań residualnych. Jeżeli nie występuje kompensacja wzajemna oddziaływań pomiędzy składnikami, udział ten może być znaczny. Ma to miejsce właśnie w badanej klasie roztworów tworzonych przez składnik samoasocjujący i rozpuszczalnik obojętny.

Modele roztworów atermalnie zasocjowanych, podobnie jak i modele roztworów idealnie zasocjowanych nie przewidują istnienia luki mieszalności^{/1/}, podczas gdy wykazują ją tak układy alkoholi jak i amin aromatycznych z alkanami^{/60/}. Już Sarolea-Mathot^{/29/} zwróciła uwagę na fakt, że w przypadku kiedy brany jest pod uwagę efekt długości cząsteczek, nie można nie uwzględnić wpływu oddziaływań residualnych. Rzeczywiście, modele roztworów atermalnie zasocjowanych przewidują dla roztworów silnie zasocjowanych alkoholi zbyt niskie wartości nadmiaru swobodnej entalpii. Na rys. 1 zestawiono eksperymentalne dane nadmiaru swobodnej entalpii przy składzie równomolewym z krzywą obliczoną dla granicznego przypadku asocjacji nieskończenie silnej / $\varphi_A^0 = 0$ / , wz. /3.2.3-16/ i dla roztworu atermalnego, niezasocjowanego / $\varphi_A^0 = 1$ / , wz. /3.2.3-9/. Zauważamy, że podane tu wartości eksperymentalne dla roztworów alkoholi z n-alkanami w $t = 45^\circ\text{C}$ są, przeważnie wyższe od wartości najwyższych jakie mogą być reprezentowane przez modele atermalnie zasocjowane przy danej, odpowiedniej dla każdej mieszaniny



Rys. 5.1.-1. Nadmiary swobodnej entalpii g^E/RT przy $x_1=0.5$ dla modelu AA-MK w zależności od parametru wielkości cząsteczek r przy różnych wartościach stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$ w nawiasach. Dane eksperymentalne oznaczono punktami: Seria roztworów etanolu w $t=45^\circ\text{C}$ z: Δ - metylocykloheksanem ^{148/}, \odot - n-C₆ ^{176/}, \square - n-C₇ ^{172/}, \diamond - n-C₈ ^{177/}, ∇ - n-C₁₀ ^{175/}; seria n-propanolu w $t=45^\circ\text{C}$ z: $+$ n-C₆ ^{165/} i \times n-C₇ ^{178/}; oraz seria tworzona przez metyloaminę w $t=20^\circ\text{C}$ z: \ominus n-C₄, n-C₆ i n-C₉ ^{133/} oraz etyloaminę z: \triangle n-C₄ i n-C₆ ^{133/}.

wartości parametru wielkości cząsteczek r . Dodajmy, że w odróżnieniu od tego układy tworzone przez słabiej zasocjowane aminy alifatyczne z alkanami wykazują niższe wartości nadmiaru swobodnej entalpii i mieszczą się w zakresie wartości dostępnych tego typu modelom, co nie wskazuje aby udział oddziaływań residualnych miał być mniejszy. Za tym, że tak jest istotnie i udział ten jest w przypadku amin alifatycznych niewielki, wskazują dane nadmiaru entalpii w układzie trójetyloaminy z homomorficznym 3-etylopentanem ^{161/}.

Widzimy stąd, że nie uwzględnienie efektu oddziaływań residualnych może być powodem niestosowalności w wielu wypadkach modeli roztworów atermalnie zasocjowanych, stosowanych do korelowania nadmiarowych funkcji termodynamicznych roztworów zasocjowanych, a szczególnie nadmiaru swobodnej entalpii i równowag ciecż-para. Dlatego też np. Wiehe i Bagley ^{142/} stosując model roztworów atermalnie zasocjowanych typu Mecke-Kempera do korelacji danych równowagi ciecż-para mieszanin alkoholi i węglowodórów alifatycznych musieli dobierać empirycznie wartości parametru wielkości cząsteczek r aby uzyskać zgodność z doświadczeniem.

5.1.2. Metoda oszacowania udziałów oddziaływań residualnych.

W celu oszacowania udziałów oddziaływań residualnych porównamy pewne ogólne wartości graniczne dla asocjacji nieskończenie silnej $\phi_A^0 = 0$, wspólne całej rozważanej klasie modeli roztworów nieatermalnie zasocjowanych z danymi eksperymentalnymi w odpowiednio niskich temperaturach, w których możemy przyjąć, że asocjacja jest tak silna, że towarzyszący mieszaniu efekt zrywania wiązań wodorowych jest do zaniedbania.

Przedstawię krótko podstawowe założenia metody. Funkcję nadmiarową \underline{g} przedstawiamy jako addytywną sumę niezależnych

części składowych: części chemicznej $z^E/\text{chem.}$ i fizycznej $z^E/\text{fiz.}$:

$$/5.1.-1/ \quad z^E = (z^E)_{\text{chem.}} + (z^E)_{\text{fiz.}}$$

gdzie: $z^E = f^E, u^E, s^E$ itp.

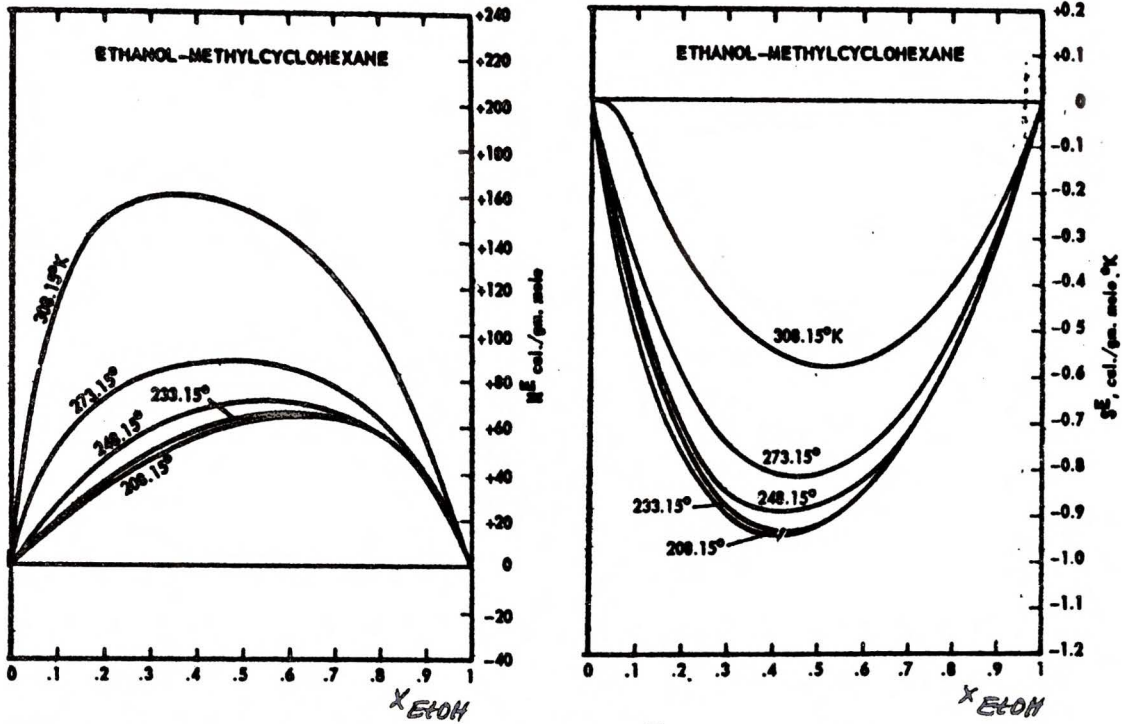
Część chemiczną opiszemy przy pomocy modelu roztworu atermalnie zasocjowanego, natomiast część fizyczną przedstawimy wzorem typu Scatcharda-Hildebrandta:

$$/5.1.-2/ \quad (z^E)_{\text{fiz.}} = \varphi_1 \varphi_2 (r_1 x_1 + r_2 x_2) \beta^{(z)}$$

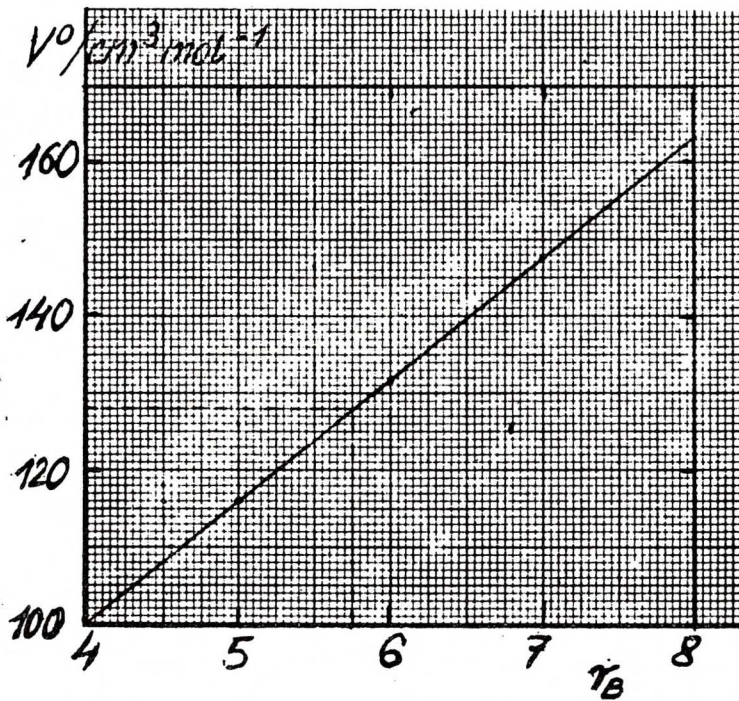
gdzie parametr $\beta^{(z)}$ nazwiemy parametrem udziału oddziaływań residualnych do funkcji nadmiarowej z^E lub krótko: parametrem residualnym funkcji z^E . Nie wprowadzamy zatem ograniczenia co do temperaturowej zależności parametru residualnego $\beta^{(f)}$ do nadmiaru swobodnej energii /por. wstęp literaturowy, § 2.4 /.

Dla oszacowania wykorzystamy dane eksperymentalne nadmiaru entalpii, nadmiaru swobodnej entalpii i nadmiaru entropii w układzie etanol - metylocykloheksan w zakresie temperatur od $+45^\circ\text{C}$ do -85°C znalezionych przez Hwę i Zieglera^{148/}.

Wartości nadmiaru entalpii w układach silnie zasocjowanych alkoholi z rozpuszczalnikiem obojętnym / takim jak węglowodory alifatyczne/ w miarę obniżania temperatury maleją i zbiegają się do krzywej granicznej, jak to pokazali Hwa i Ziegler /zobacz rys. 2a i 5/. Takie zachowanie się interpretowali oni słusznie tym, że kiedy asocjacja jest już bardzo silna mieszanie nie powoduje zrywania wiązań wodorowych, a obserwowane efekty cieplne mieszania uważali za wynik oddziaływań residualnych.



Rys. 5.1.-2. Nadmiar entalpii $h^E/\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ i nadmiar entropii $s^E/\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\text{mol}^{-1}$ układu Etanol + Metylocykloheksan, w zależności od ułamka molowego EtOH w zakresie od 208.15 do 308.15 °K, wg. Hwy i Zieglera¹⁴⁸⁾



Rys. 5.1.-3. Objętość molowa n-alkanów w zależności od ilości segmentów r_B w $t=25^\circ\text{C}$

Modele roztworów idealnie jak i atermalnie zasocjowanych przewidują dla $\varphi_A^0 \rightarrow 0$, że nadmiar energii staje się równy zeru:

$$/5.1.-3/ \quad \lim_{\varphi_A^0 \rightarrow 0} (u^E)_{\text{ath. ass.}} \rightarrow 0$$

Wobec czego, z wzoru /1/ znajdziemy udział oddziaływań residualnych

$$/5.1.-4/ \quad \lim_{\varphi_A^0 \rightarrow 0} u^E = (u^E)_{\text{res.}}$$

Stąd, z wzoru /2/ możemy obliczyć stałą oddziaływań residualnych $\beta(u)$ nadmiaru energii.

Natomiast udział chemiczny do nadmiaru entropii będzie w granicy dla asocjacji nieskończenie silnej $\varphi_A^0 = 0$ dany wzorem

$$/5.1.-5/ \quad (s^E/R)_{\text{ath. ass.}} = - (s^M/R)_{\text{id}} + x_2 \ln \varphi_2$$

gdzie: $(s^M/R)_{\text{id}} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$ jest entropią mieszania niezasocjowanego roztworu idealnego $\varphi_A^0 = 1$

Tym samym obserwowana stała graniczna wartość nadmiaru entropii w niskich temperaturach /zobacz rys. 2a i 5/ będzie sumą efektu chemicznego dla asocjacji nieskończenie silnej $\varphi_A^0 = 0$ oraz udziału oddziaływań fizycznych. Stąd z wzoru /5.5. / i wzoru/1/ otrzymamy szukaną wartość graniczną:

$$/5.1.-6/ \quad \lim_{\varphi_A^0 \rightarrow 0} s^E = (s^E)_{\text{ath. ass.}} + (s^E)_{\text{res.}}$$

Stąd obliczyć możemy udział oddziaływań residualnych do nadmiaru entropii i dalej, z wzoru /2/ znaleźć możemy stałą oddziaływań residualnych $\beta(s)$ do nadmiaru entropii.

Jak widzimy z wykresów 2 i 5, z powodzeniem możemy przyjąć założenie, że stałe oddziaływań residualnych do nadmiaru entalpii $\beta^{(h)}$ i nadmiaru entropii $\beta^{(s)}$ nie zależą od temperatury. Oznacza to, że nadmiar pojemności cieplnej c_p^E będzie tylko pochodzenia chemicznego. Rzeczywiście, w granicy dla niskich temperatur jest bliski zeru^{148/}, odchylenia nie przekraczają ± 0.6 J/mol.deg.

Udział oddziaływań residualnych do nadmiaru swobodnej entalpii obliczymy, korzystając ze stałych nadmiaru entalpii i nadmiaru entropii, po prostu z wzoru:

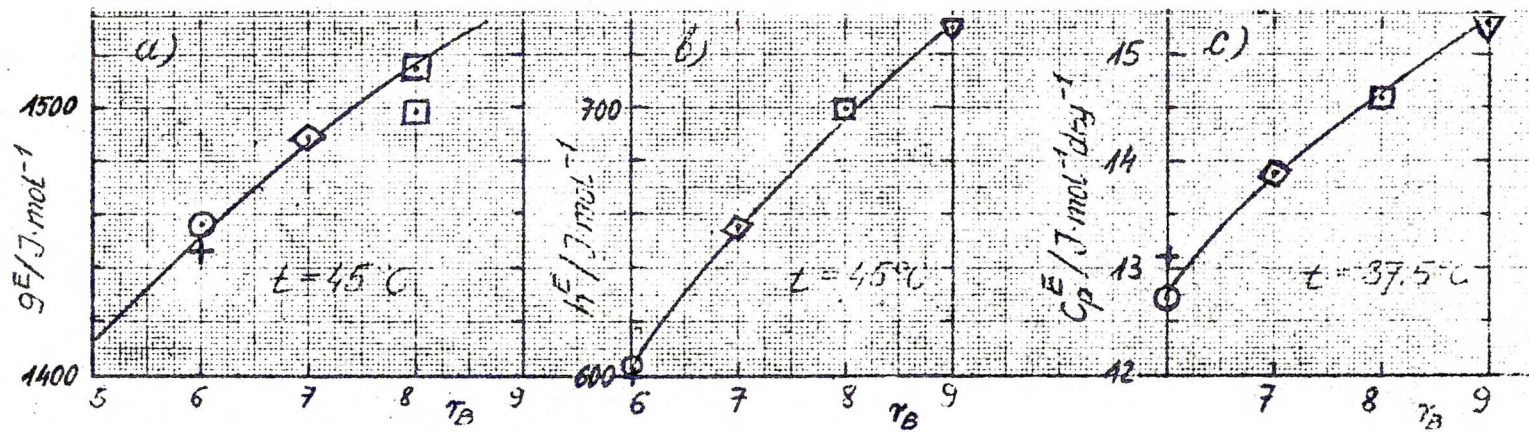
$$/5.1.-7/ \quad \beta^{(g)} = \beta^{(h)} - T \beta^{(s)}$$

Wobec przyjętego wyżej założenia, że stałe $\beta^{(h)}$ i $\beta^{(s)}$ nie zależą od temperatury, wzór /5.7/ stanowi liniową funkcję temperatury.

5.1.3. Obliczenie parametrów oddziaływań residualnych dla układu etanol-metylocykloheksan.

Dane eksperymentalne nadmiaru swobodnej entalpii g^E , nadmiaru entalpii h^E i nadmiaru entropii s^E układu etanol-metylocykloheksan /MCHX/ podane przez Hwę i Zieglera^{148/} były jedynymi, które obejmowały wystarczająco niskie temperatury /do -85°C /. Dlatego mimo, że cząsteczka składnika obojętnego /MCHX/ jest cykliczna, zdecydowano się oszacować "efektywną" ilość segmentów, to jest taką ich ilość, która by odpowiadała długości cząsteczki łańcuchowej.

Oszacowanie efektywnej ilości segmentów wykonano porównując objętości molowe /MCHX/ i n-alkanów. Na rys. 3 przedstawiono zależność ilości segmentów /tj. grup CH_2 i CH_3 / w zależności od objętości molowej dla serii n-alkanów w $t = 25^\circ\text{C}$.



Rys. 5.1.-4. Wykresy zależności nadmiarowych funkcji termodynamicznych: g^E , h^E i c_p^E przy składzie równomolowym dla serii układów tworzonych przez etanol z szeregiem n-alkanów, od długości cząsteczki n-alkanu n_B .

Odczytując dla objętości MCHX równej $V_2^0 = 128 \text{ cm}^3$ znajdziemy wartość $r_B = 5.8 \pm 0.1$. Wartość tą sprawdzono, porównując zmiany nadmiaru swobodnej entalpii, nadmiaru entalpii i nadmiaru pojemności cieplnej w serii roztworów tworzonych przez etanol z szeregiem n-alkanów. Na rys. 4 podano wykresy zależności wymienionych funkcji nadmiarowych od ilości segmentów odpowiedniego dla danej mieszaniny n-alkanu. Z danych nadmiaru entalpii i nadmiaru pojemności cieplnej otrzymujemy wartość efektywnej ilości segmentów metylocykloheksanu równą odpowiednio $r_B = 6.0 \pm 0.1$ oraz $r_B = 6.3 \pm 0.2$. Z danych nadmiaru swobodnej entalpii otrzymujemy wartość nieco niższą, równą $r_B = 5.5 \pm 0.4$. Jako wartość średnią, do dalszych obliczeń, przyjmujemy wartość $r_B = 6$.

W celu znalezienia udziałów oddziaływań residualnych wykreślono na rys. 5 dane nadmiaru entalpii i dane nadmiaru entropii przy składzie $x_1 = 0.5324$ w zakresie temperatur od -85°C do 45°C . Obserwujemy, że wartości tych funkcji są szybko i wyraźnie zbieżne do wartości stałych. Z tych granicznych wartości, wobec /5.1.-4/ i /5.1.-6/ znajdziemy wartości udziałów oddziaływań residualnych, skąd za pomocą wzoru /5.1.-2/ opisującego te udziały jako funkcje składu, obliczymy stałe oddziaływań residualnych dla nadmiaru entalpii

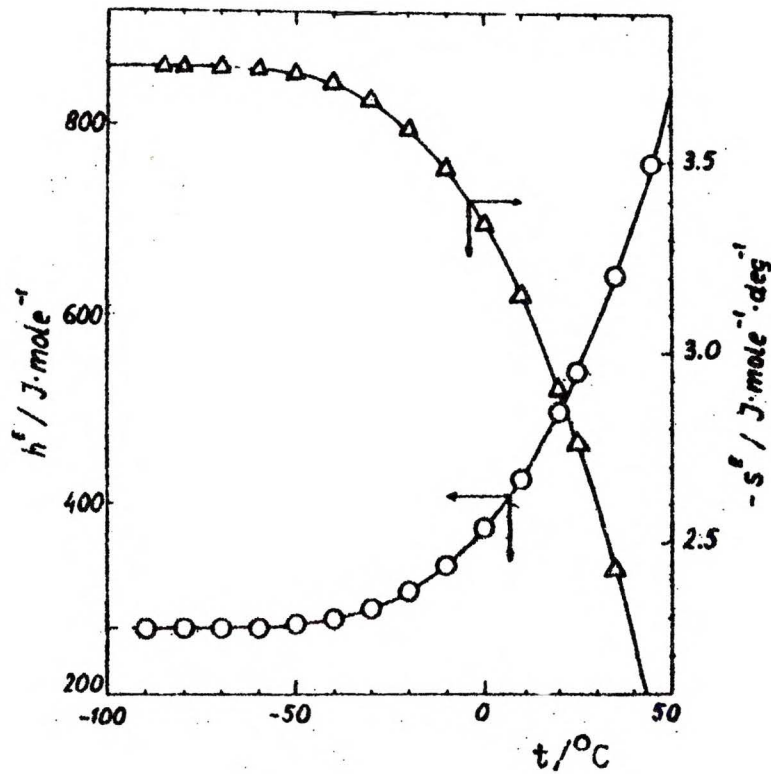
$$\beta^{(h)} = 261 \pm 2 \text{ J/mol}$$

i dla nadmiaru entropii

$$\beta^{(s)} = 0.235 \pm 0.005 \text{ J/mol deg.}$$

Z wzoru /5.1.-7/ znajdujemy stałą oddziaływań dla nadmiaru swobodnej entalpii jako liniową funkcję temperatury

$$\beta^{(g)} / \text{J mol}^{-1} = 261 - 0.235 T$$



Rys. 5.1.-5. Nadmiar entalpii h^E i nadmiar entropii $-s^E$ dla układu EtOH + Metylocykloheksan przy $x_1 = 0.5324$ w zależności od temperatury.

5.1.4. Korelacja parametrów oddziaływań residualnych

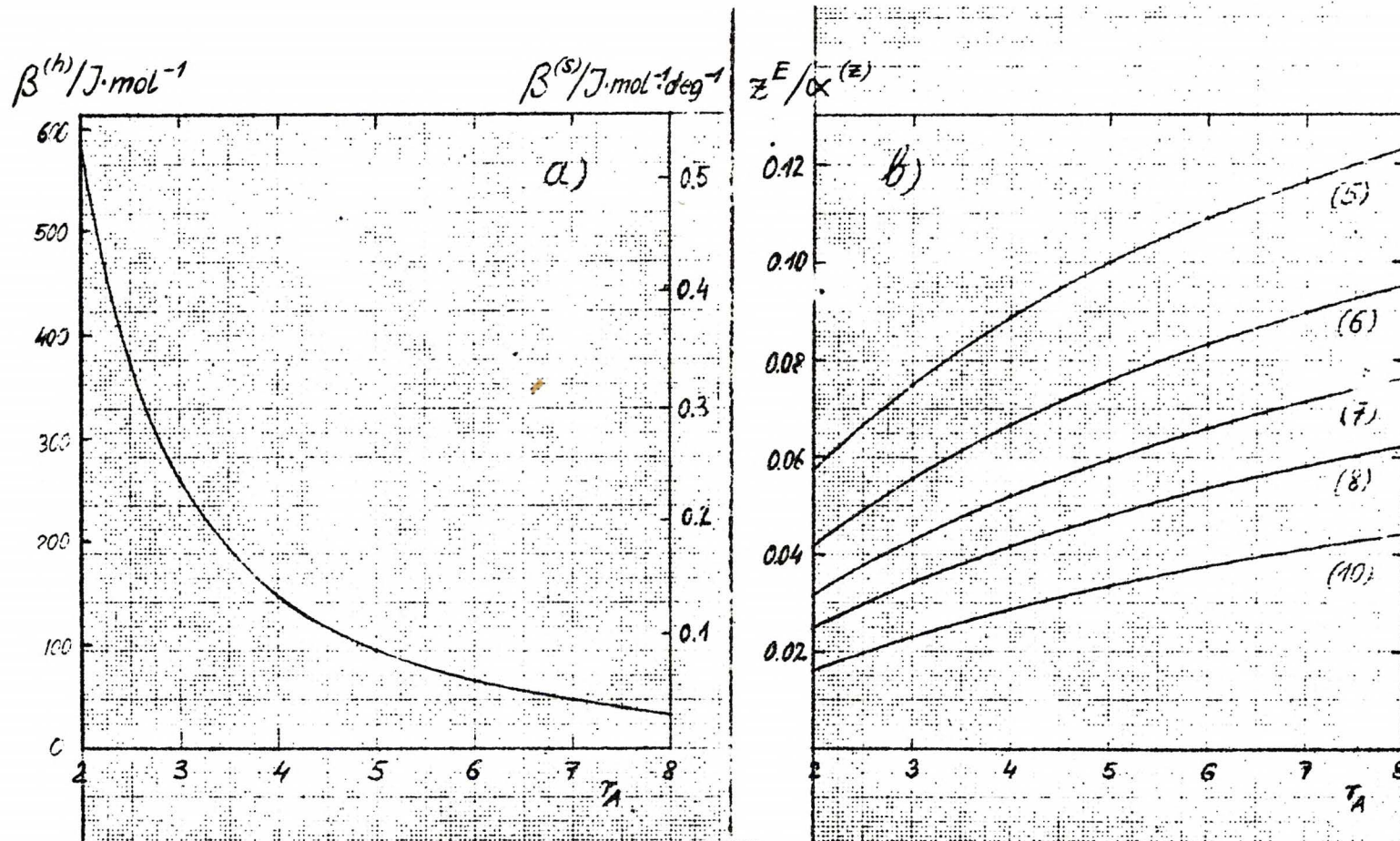
w zależności od długości cząsteczek składników roztworu.

Parametry oddziaływań residualnych oszacowane zostały tylko dla jednego układu. Ze względu jednak na temat pracy konieczne było oszacowanie tych parametrów i dla układów o różnych długościach cząsteczek. Fakt, że parametry oddziaływań residualnych nie zależą od długości cząsteczki rozpuszczalnika objętego znalazł Stecki^{/62/}, który ponadto sugerował, że zależą one będą od długości cząsteczki alkoholu. Później, badając to zagadnienie Kehiaian twierdził, że parametr ten jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu długości cząsteczki alkoholu^{/63/}. Znalazło to ostatnio potwierdzenie^{/55/} na prostym modelu siatkowym /w zerowym przybliżeniu/ roztworu składników rzeczywistych. W modelu tym wyróżniono dwa typy kontaktów /a/ grupę hydroksylową i /b/ segmenty alifatyczne na trzech typach cząsteczek multimerach A_1 oraz monomerach A i B. W granicy dla przybliżenia Flory'ego otrzymujemy wtedy udział fizyczny dany wzorem /5.1.-2/, w którym parametr oddziaływań residualnych jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu długości /wyrażonej w ilości segmentów r_A / cząsteczki składnika samoasocjującego:

$$/5.1.-8/ \quad \beta_{12}^{(z)} = \frac{\alpha^{(z)}}{r_A^2}$$

gdzie: stała $\alpha^{(z)}$ jest wspólna dla całego szeregu homologicznego składnika samoasocjującego.

Zależność ta umożliwi nam oszacowanie udziału oddziaływań residualnych dla roztworów różnych alkoholi, z danych dla tylko jednego układu. Jest to niestety konieczne, ze względu na brak odpowiednich danych eksperymentalnych. Korzystając z wzoru /5.1.-11/ obliczymy stałe oddziaływań residualnych szeregu



Rys. 5.1.-6a. Parametry udziału oddziaływania residualnego do nadmiaru entalpii i nadmiaru entropii w zależności od długości cząsteczki alkoholu r_A /wyrażonej w ilości segmentów/.

Rys. 5.1.-6b. Zredukowane wartości udziału oddziaływań residualnych do termodynamicznej funkcji nadmiarowej $z^E \text{ res} / \alpha^{(z)}$ w zależności od długości cząsteczki alkoholu r_A , dla różnych wartości parametru r_B (w nawiasach).

homologicznego n-alkoholi $\alpha^{(z)}$. Otrzymujemy wtedy dla nadmiaru entalpii i nadmiaru entropii

$$\alpha^{(h)} = 2350 \pm 20 \text{ J/mol}$$

$$\alpha^{(s)} = 2.133 \pm 0.045 \text{ J/mol deg.}$$

dla nadmiaru swobodnej entalpii parametr szeregu homologicznego $\alpha^{(g)}$ jest dany jako funkcja temperatury wzorem:

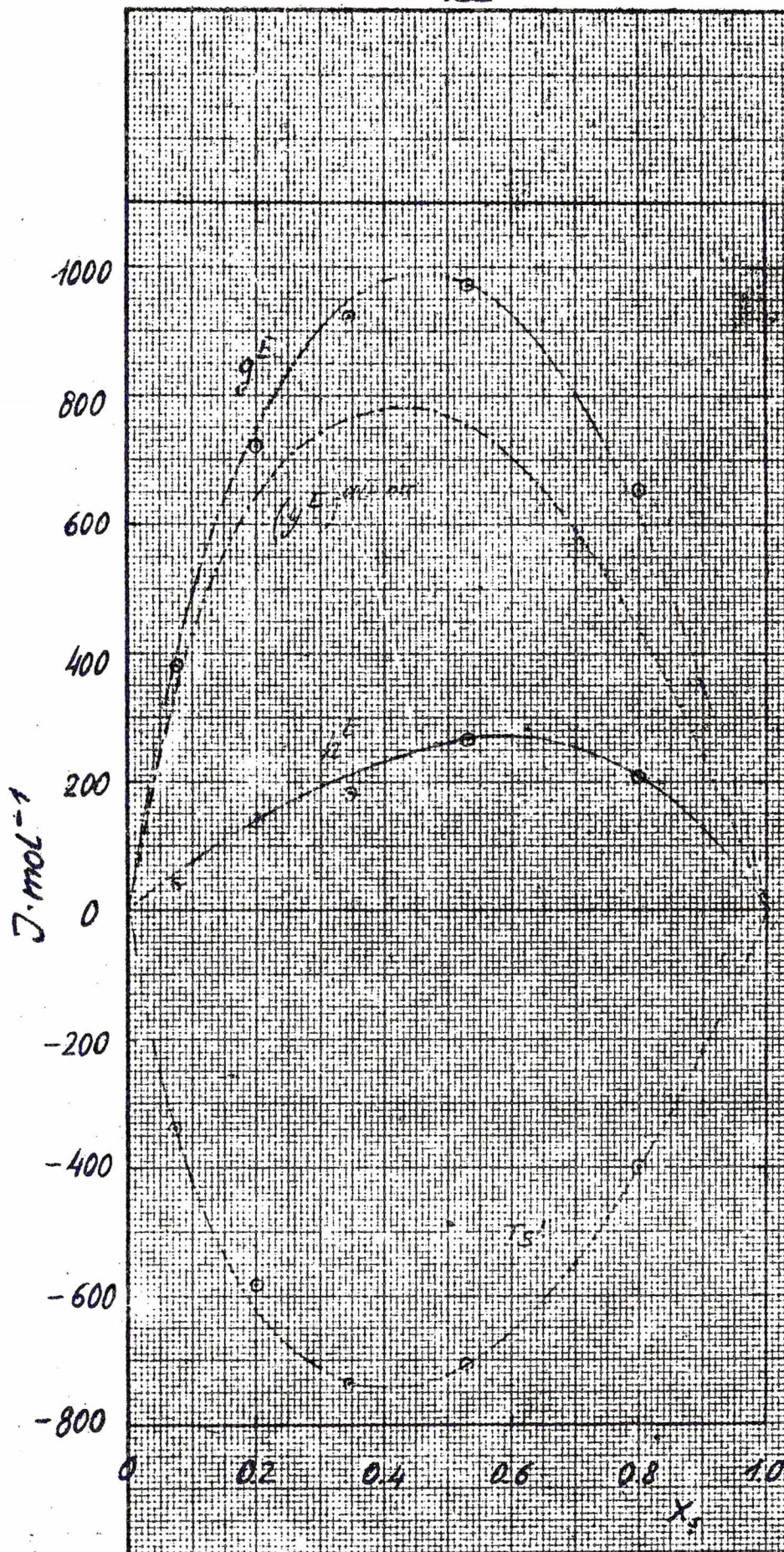
$$\alpha^{(g)} = 2350 - 2.113 T$$

Na wykresie 6a podano wykres zależności parametrów oddziaływań residualnych $\beta^{(z)}$ do nadmiaru entalpii i nadmiaru entropii od długości cząsteczki alkoholu. Na wykresie 6b podano zredukowane wartości udziałów residualnych: $z^E/\alpha^{(z)}$ w zależności od długości cząsteczki alkoholu, uniwersalne dla wszystkich badanych tu funkcji, w serii dla różnej długości cząsteczek n-alkanu.

Pełną ocenę metody oszacowania stałych oddziaływań residualnych jak i odtwarzalności wartości udziałów residualnych w szeregach homologicznych mogą dać dopiero pomiary funkcji nadmiarowych innych mieszanin tej klasy w równie szerokim zakresie temperatur jak dla układu etanol-metylocykloheksan. Model leżący u podstaw powyższej korelacji jest bardzo prosty, by nie rzec - prymitywny. Wydaje się jednak, że powinien poprawnie przewidywać główny kierunek zmian wartości udziałów residualnych w szeregach homologicznych.

5.1.5. Ocena metody oszacowania udziałów oddziaływań residualnych.

Ocenę dopasowania obliczonych parametrów oddziaływania residualnego do danych eksperymentalnych funkcji nadmiarowych



Rys. 5.1.-7. Nadmiarowe funkcje termodynamiczne układu: etanol (1) + metylocykloheksan (2) w $t = -85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Punkty: dane eksperymentalne HwY i Zieglera, krzywe ciągłe: obliczenia modelowe dla asocjacji nieskończenie silnej. Linia przerywana oznaczono udział chemiczny do nadmiaru swobodnej entalpii, $(g^E)_{\text{ath.ass}}$.

jako funkcji składu w temperaturze -85°C przedstawiono na rys. 7. Jak widzimy, dopasowanie wszystkich podstawowych funkcji nadmiarowych jest zadawalające. Pełna ocena wymaga jednak z jednej strony porównania z danymi obliczonymi dla większej liczby układów - brak jednak jak dotąd w literaturze danych dla innych tej klasy mieszanin. Z drugiej strony pożądane byłoby porównanie innych metod oszacowania stałych oddziaływań residualnych np. jednoczesnego obliczenia wszystkich parametrów roztworu, co jednak wykracza poza zakres tej pracy i wiąże się z zagadnieniem optymalizacji parametrów i korelacji danych. Ponadto wymagane byłoby porównanie własności reprezentowanych przez model jako funkcji temperatury z danymi eksperymentalnymi, np. współrzędnych punktu krytycznej mieszalności /CST/ czy temperaturowej zależności funkcji termodynamicznych. Badanie odtwarzalności funkcji nadmiarowych w zależności od temperatury wymaga oszacowania stałych asocjacji i standardowej entalpii wiązanie wodorowego, co będzie podane w uzupełnieniu: § 5.2.

Porównam teraz otrzymane stałe oddziaływań residualnych dla układu etanol - metylocykloheksan z danymi uzyskanymi przez innych autorów. Kretschmer i Wiebe^{147/} jak i Hwa i Ziegler^{148/} otrzymali stałe udziałów do nadmiaru entalpii dobrze zgadzające się z oszacowanymi przeze mnie: odpowiednio $\beta^{(h)} = 226 \text{ J/mol}$ i $\beta^{(h)} = 241 \text{ J/mol}$ w $t=35^{\circ}\text{C}$. Wartości te są pośrednie między znalezionymi w tej pracy, dla nadmiaru entalpii $\beta^{(h)} = 261 \text{ J/mol}$ i dla nadmiaru swobodnej entalpii $\beta^{(g)} = 189 \text{ J/mol}$ w temperaturze 35°C , co wynika ze sposobu wprowadzenia poprawki na oddziaływania residualne w cytowanych pracach, a wspólnej dla obu funkcji nadmiarowych.

Renon i Prausnitz^{150/} przyjęli liniową zależność od temperatury parametru oddziaływań residualnych $\beta^{(g)}$ dla nadmiaru

swobodnej entalpii, podobnie jak to zrobiono w tej pracy.

Jednak wskutek błędów w wyprowadzeniu wzoru na nadmiar entalpii /zobacz § 2.4./ przedstawiona na wykresach doskonała zgodność danych eksperymentalnych i obliczonych jest nieprawdziwa.

Dlatego też stałą oddziaływań $\beta^{(h)}$ do nadmiaru entalpii dla układu etanol - heksan otrzymali blisko dwa razy mniejszą niż znaleziona w tej pracy, natomiast stała dla nadmiaru swobodnej entalpii dla układu n-propanol - n-heptan w $t = 40^{\circ}\text{C}$

$\beta^{(g)} = 161 \text{ J/mol}$ jest zgodna ze stałą $\beta^{(g)} = 133 \text{ J/mol}$ obliczoną przy pomocy wzoru /5.1.-8/ ze znalezionych w tej pracy stałych dla szeregu homologicznego alkoholi /§ 5.1.4./.

Wszyscy wymienieni wyżej autorzy obliczali stałe udziału oddziaływań residualnych jednocześnie ze stałymi asocjacji i standardową energią wiązania wodorowego. Stosowana tu metoda pozwala, w ramach omawianej klasy modeli roztworów, na pewną niezależność obliczeń tych udziałów od własności reprezentowanych przez dany model, a ściśle przez typ korelacji kolejnych stałych asocjacji. Niemniej, wymaga jednak odpowiednich danych eksperymentalnych, które nie zawsze mogą być dostępne.

5.2. Oszacowanie stałych asocjacji i entalpii wiązania wodorowego dla układu etanol - metylocykloheksan.

Oszacowanie udziału oddziaływań residualnych do funkcji nadmiarowych umożliwia obliczenie udziału chemicznego, a stąd parametrów roztworu zasocjowanego /stałe asocjacji, entalpia wiązania wodorowego/ dla danego typu modelu roztworu. W tym celu udział chemiczny do nadmiaru swobodnej entalpii brany jako $(g^E/RT)^{\text{chem.}}$ przedstawiamy w danej temperaturze w postaci różnicy:

$$/5.2.-1/ \quad \underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{chem. expl.}} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}^{\phi_A^0=0} - \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{chem. expl.}}$$

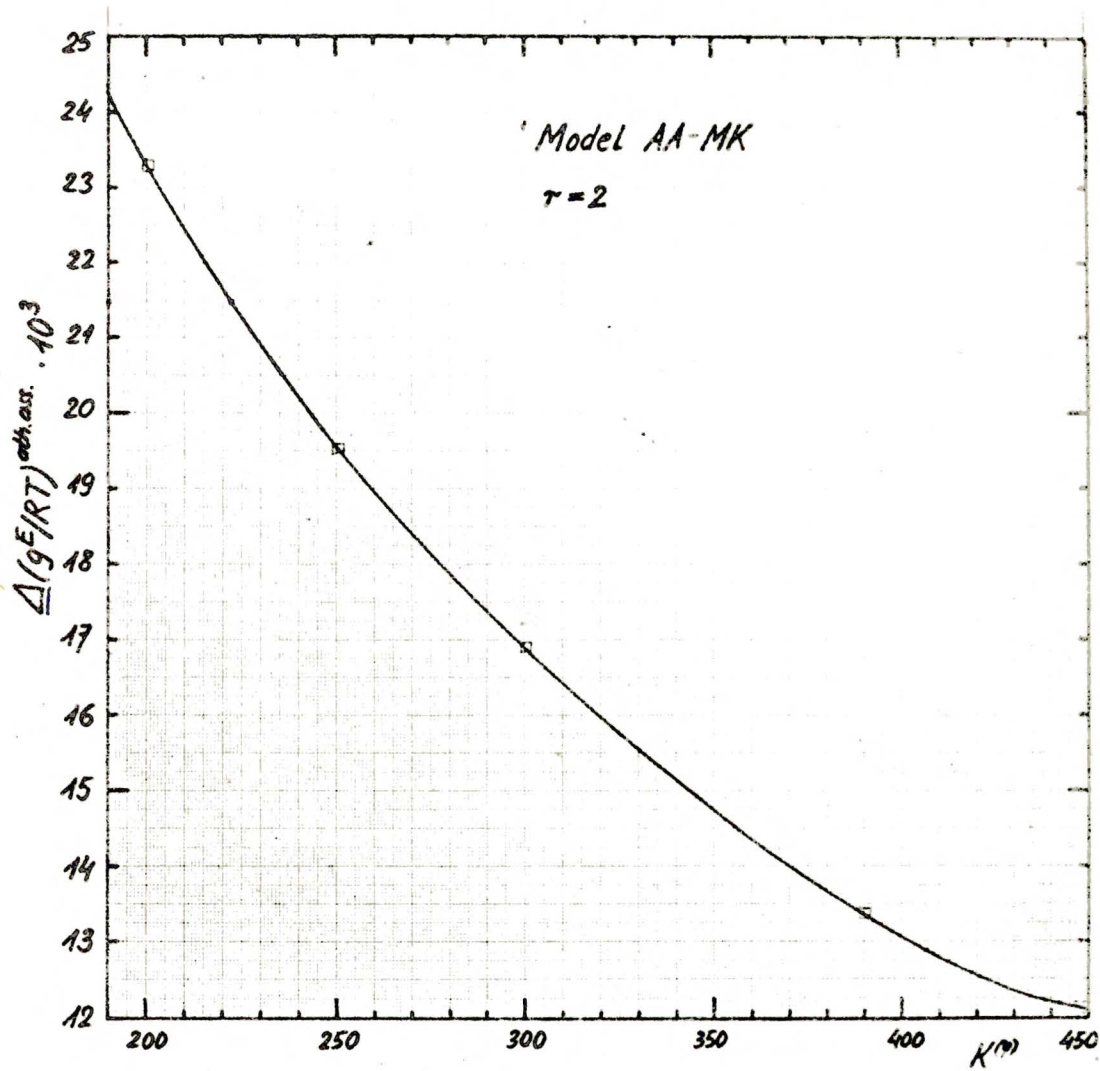
gdzie: $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{chem. expl.}}$ stanowi oszacowaną z danych eksperymentalnych wartość udziału chemicznego, a $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}^{\phi_A^0=0}$ jest udziałem chemicznym w granicy dla asocjacji nieskończenie silnej $\phi_A^0 = 0$. Wartości stałych asocjacji znajdziemy porównując wartości eksperymentalne $\underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{chem. expl.}}$ z $\underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}$ jako funkcję stałej asocjacji

$$/5.2.-2/ \quad \underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}^{\phi_A^0=0} - \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}$$

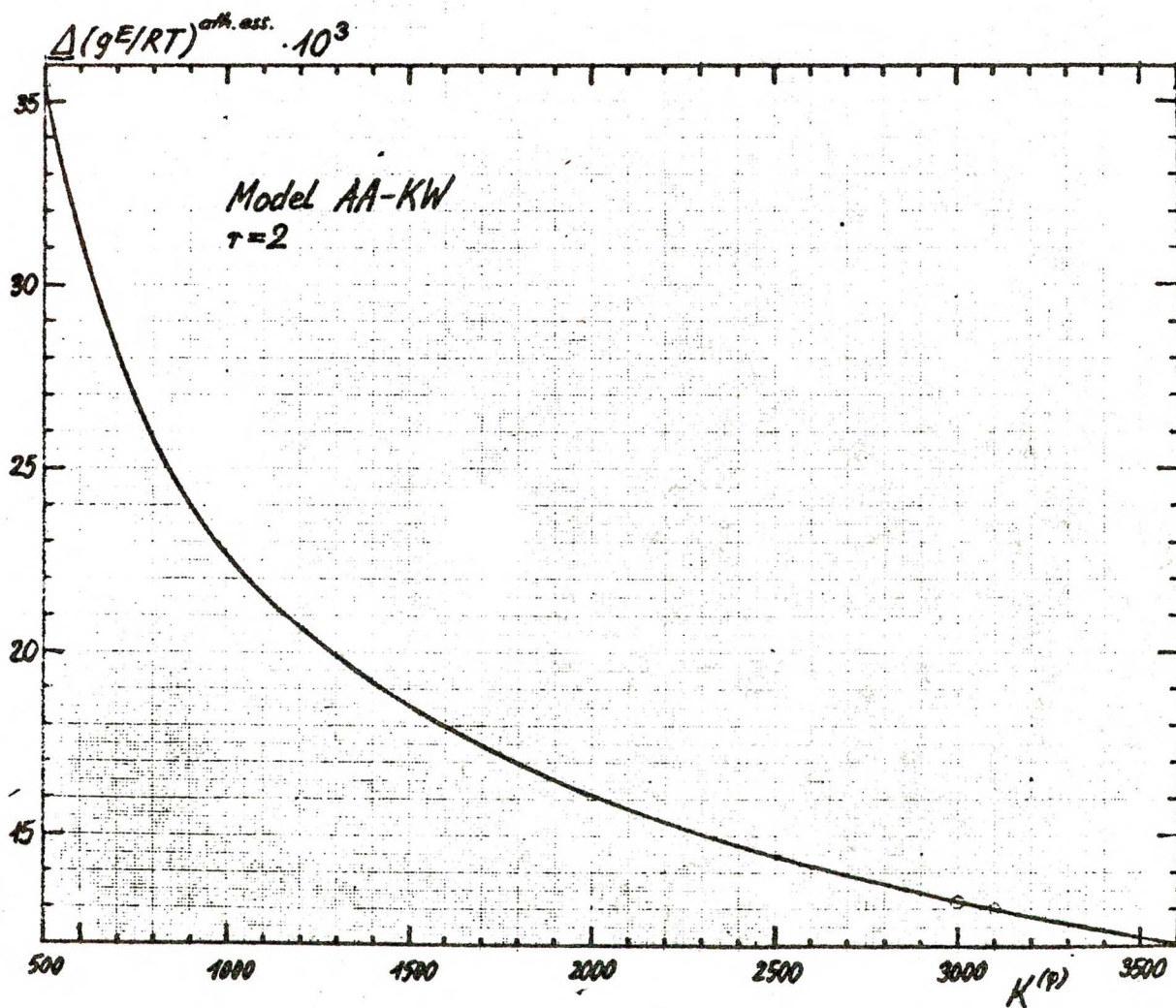
gdzie: $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}$ dane jest wzorem /4.2.3-3/ dla modelu AA-MK, a wzorem /4.3.3-3/ dla modelu AA-KV.

Analiza danych poprzez funkcję $\underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}$ sdefiniowaną powyżej jest dogodna szczególnie w przypadku silnie zasocjowanych alkoholi ze względu na to, że w granicy dla $\phi_A^0 \rightarrow 0$ dąży do zera jak to jest widoczne z wzoru /2/ i nie zawiera ona nadmiaru swobodnej entalpii roztworu sternalnego, niezasocjowanego ($\phi_A^0 = 1$): $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath.}}$ /per. wz. /4.2.3-3/ dla modelu AA-MK i wzór /4.3.3-3/ dla modelu AA-KV/.

Na wykresie 1 podano zależność $\underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{ath. ass.}}$ jako funkcję stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$ dla modelu AA-MK, przy składzie $x_1 = 0.5$ i parametrze wielkości cząsteczek $r = 2$ określonym poprzednio. Na rys. 2 podano zależność tego typu dla modelu AA-KV. Z krzywych tych znajdujemy wartości stałych asocjacji odczytane dla wartości $\underline{\Delta} \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{chem}}$ oszacowanych z danych eksperymentalnych, wz. /1/. W tabeli poniżej /Tab. I/ podano obliczone wartości stałych asocjacji w trzech temperaturach dla obu omawianych modeli, wraz z danymi eksperymentalnymi i przeliczonymi (udziały: fizyczny i chemiczny oraz funkcja



Rys. 5.2.-1. Wykres funkcji $\Delta(g^E/RT)^{ath.ass.}$ w zależności od stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$, dla modelu udziału chemicznego AA-MK.



Rys. 5.2.-2. Wykres funkcji $\Delta(g^E/RT)^{ath.ass.}$ w zależności od stałej asocjacji $K^{(\varphi)}$, dla modelu udziału chemicznego AA-KW.

$\Delta \left(\frac{h^E}{RT} \right)_{\text{chem.}}^{\text{expl.}}$ nadmiaru swobodnej entalpii.

Obliczymy teraz entalpie wiązania wodorowego jakie przewidyują oba modele roztworów. W tym celu, z danych eksperymentalnych obliczymy z wzoru /5.1/ udział chemiczny do nadmiaru entalpii w danej temperaturze. Następnie korzystając ze stałych asocjacji podanych w tabeli I obliczymy wartości nadmiaru entalpii w postaci $(-h^E / \Delta h^{\circ})_{\text{ath. ass.}}$ odpowiednie dla każdego z modeli. Stąd znajdziemy wartość entalpii wiązania wodorowego:

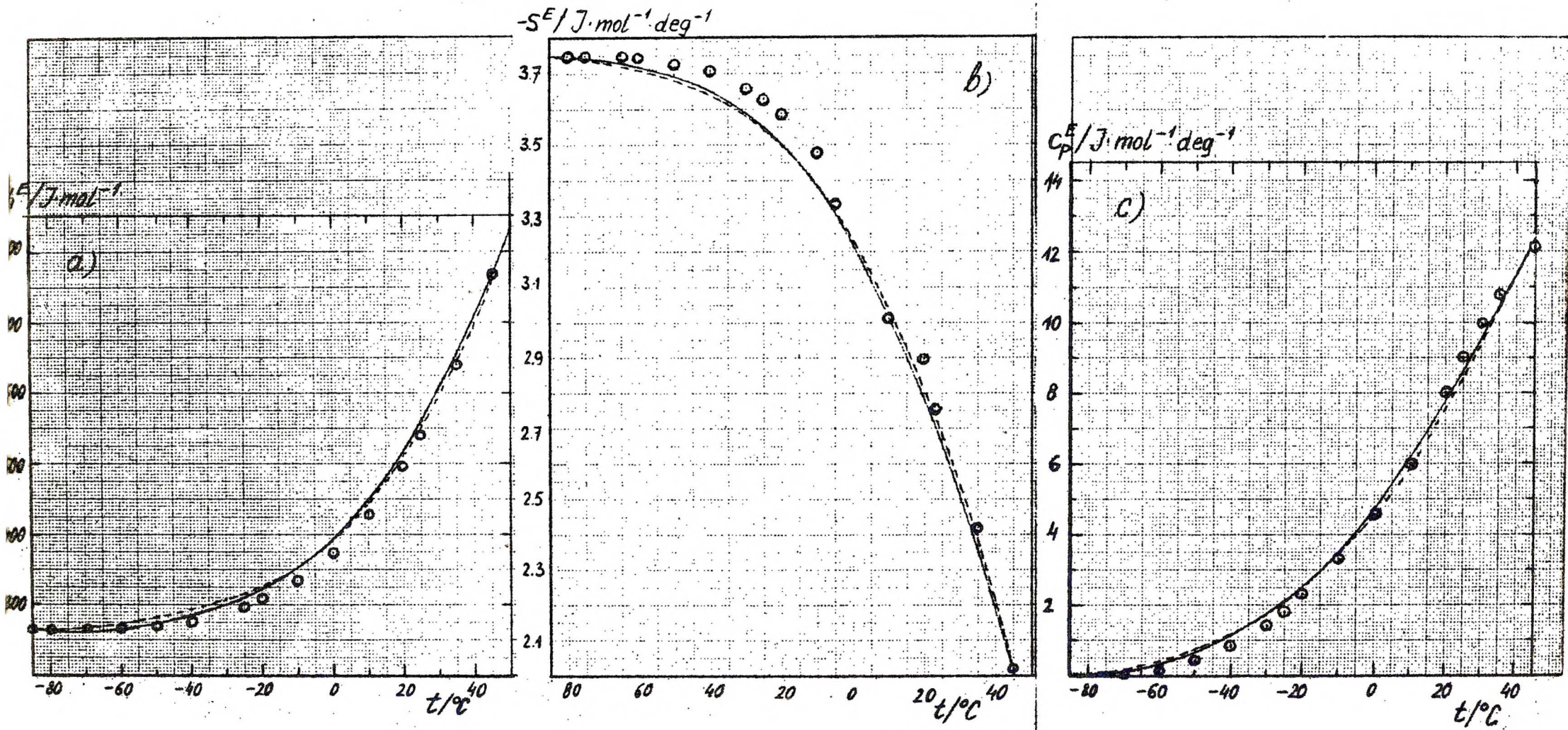
$$/5.2.-3/ \quad \Delta h^{\circ} = - \frac{\left(\frac{h^E}{RT} \right)_{\text{chem.}}^{\text{expl.}}}{\left(-h^E / \Delta h^{\circ} \right)_{\text{ath. ass.}}}$$

Otrzymane rezultaty obliczeń entalpii wiązania wodorowego dla obu modeli w trzech temperaturach, wraz z danymi eksperymentalnymi i przeliczeniowymi /udział chemiczny, wartości $(-h^E / \Delta h^{\circ})_{\text{ath. ass.}}$ / dla obu modeli podane w tabeli II.

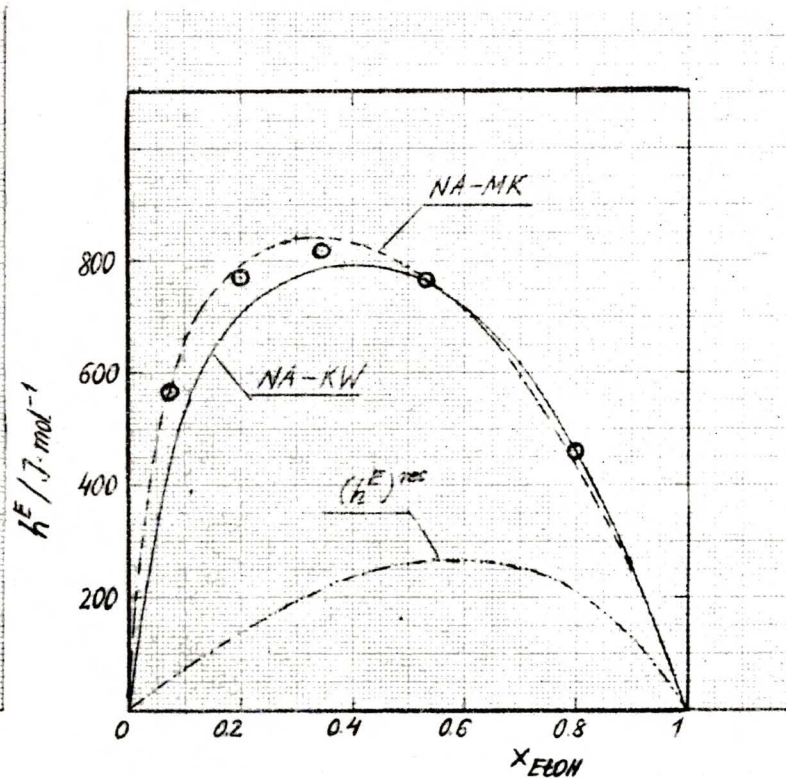
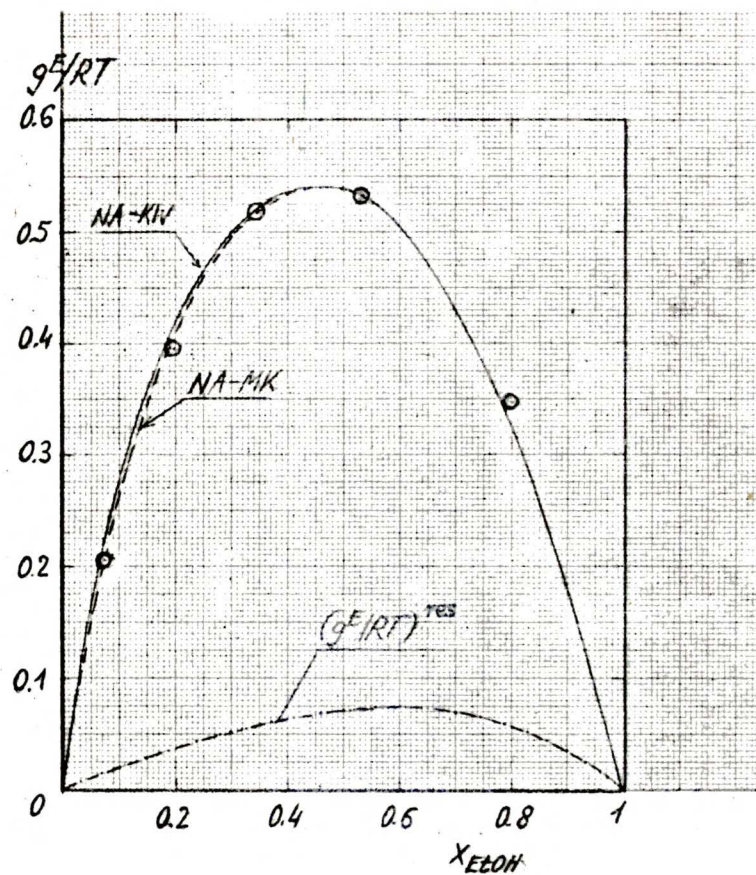
Na rys. 3 przedstawiono dane eksperymentalne i obliczone dla nadmiaru entalpii, nadmiaru entropii i nadmiaru pojemności cieplnej przy składzie $x_1 = 0.5324$ jako funkcje temperatury w zakresie od -85 do $+45^{\circ}\text{C}$, dla układu etanol+metylecykloheksan. Nadmiar swobodnej entalpii podano na rys. 5.4.2.-2.

Na rys. 4 porównano nadmiary wyżej wymienionych funkcji w całym zakresie stężeń w temperaturze $+45^{\circ}\text{C}$. Jak widzimy, zgodność obliczonych i eksperymentalnych danych jest dla obu modeli zadowalająca.

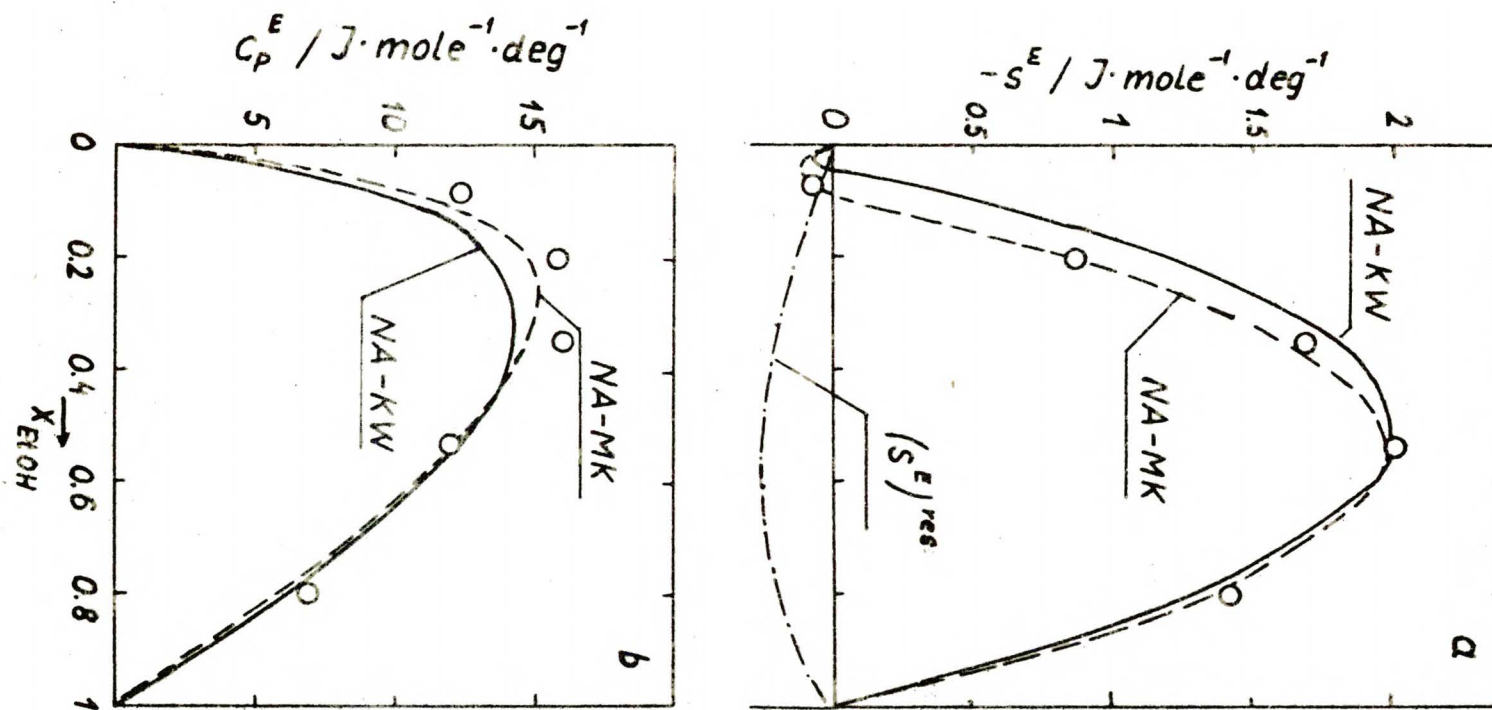
Wartości stałych asocjacji, tak jak i entalpii wiązania wodorowego silnie zależą od typu modelu roztworu, a ściśle od korelacji kolejnych standardowych entropii asocjacji, określających przecieź korelację kolejnych stałych asocjacji. Dlatego porównywane być mogą stałe asocjacji tylko modeli o tym samym typie korelacji stałych.



5.2.-3. Nadmiar entalpii h^E , nadmiar entropii $-s^E$ i nadmiar pojemności cieplnej c_p^E układu etanol₍₁₎ + metylcykloheksan₍₂₎ przy składzie $x_1 = 0.5324$ w zależności od temperatury. Punktami oznaczono dane Hry i Zieglera a linie przedstawiają obliczenia modelowe: — dla modelu NA-ME oraz - - - dla modelu NA-KW.



Rys. 5.2.-4. Nadmiar swobodnej entalpii g^E/RT i nadmiar entalpii h^E układu tworzonoego przez etanol i metylcykloheksan w $t=45^\circ\text{C}$ jako funkcje składu. Punktami oznaczono dane eksperymentalne Hwyl i Zieglera a linie przedstawiają obliczenia dla modeli NA-MK i NA-KW oraz udziały oddziaływań residualnych.



Rys. 5.2.-4. Nadmiar entropii $-s^E$ i nadmiar pojemności cieplnej c_p^E układu tworzonoego przez etanol i metylocykloheksan w $t=45^\circ\text{C}$ jako funkcje składu. Punktami oznaczono dane eksperymentalne Hwy i Zieglera¹⁴⁸⁾ a linie przedstawiają obliczenia dla modeli NA-MK i NA-KW. Dla s^E podano również krzywą udziału oddziaływań residualnych $(s^E)_{\text{res}}$.

Tabela 5.2.-1.

Oszacowanie udziałów chemicznych i stałych asocjacji dla modelu NA-MK i NA-KW.

$t/^\circ\text{C}$	$(\frac{H}{RT})^{\circ}_{\text{expl}}$	$(\frac{H}{RT})^{\text{chem}}_{\text{expl}}$	$(\frac{H}{RT})^{\text{chem}}_{\text{expl}}$	$(\frac{H}{RT})^{\text{chem}}_{\text{expl}}$	$\frac{1}{NA-MK}$	$\frac{1}{NA-KW}$
25	0,5530	0,0772	0,473 ₈	0,014 ₆	354	2450
35	0,5450	0,0738	0,471 ₂	0,019 ₂	297	1990
45	0,5370	0,0706	0,466 ₄	0,024 ₆	193	900

Wartość $(\frac{H}{RT})^{\text{ath.ass.}}_{\varphi_A^{\circ}=0} \approx 0.4904$

Tabela 5.2.-2a

Standardowa entalpia wiązania wodorowego dla modelu NA-MK

$t/^\circ\text{C}$	$K_{NA-MK}^{(q)}$	$(-\frac{H}{\Delta h^{\circ}})^{\text{ath.ass.}}_{NA-MK}$	$(\frac{H}{RT})^{\text{expl.}}$ J.mol ⁻¹	$(\frac{H}{RT})^{\text{chem}}$ J.mol ⁻¹	Δh°_{NA-MK} kJ.mol ⁻¹	ΔG°_{NA-MK} J.mol ⁻¹ cal ⁻¹
45	193	0,017884	787,3	501,3	-28,0	-209
35	297	0,014455	641,0	375,0	-25,9	-176
25	354	0,011380	539,7	273,7	-24,2	

$(\frac{H}{RT})^{\text{res}} = 266,0 \text{ J/mol}$

Tabela 5.2.-2b

Standardowa entalpia wiązania wodorowego dla modelu NA-KW

$t/^\circ\text{C}$	$K_{NA-KW}^{(q)}$	$(-\frac{H}{\Delta h^{\circ}})^{\text{ath.ass.}}_{NA-KW}$	$(\frac{H}{RT})^{\text{expl.}}$	$(\frac{H}{RT})^{\text{chem}}$	Δh°_{NA-KW} kJ.mol ⁻¹	ΔG°_{NA-KW} J.mol ⁻¹ cal ⁻¹
45	900	0,011207	787,3	501,3	-44,3	-307
35	1390	009097	641,0	375,0	-41,2	-163
25	2450	006913	539,7	273,7	-39,6	

$(\frac{H}{RT})^{\text{res}} = 266,0 \text{ J/mol}$

stałe asocjacji obliczone dla modelu, w którym udział chemiczny opisuje model AA-KW, są dużo wyższe od znalezionych przez Kretschmera i Wiebego $K^{(4)} = 170$ w $t=35^{\circ}\text{C}$. Niższe wartości otrzymali również Hwa i Ziegler ^[48], jednak stosowali oni model dwuparametrowy.

Stosując model atermalnie zasocjowany typu Mecke-Kemptera (AA-MK) otrzymujemy dużo niższe, ale jeszcze wysokie wartości stałych. Brak jednak jest w literaturze prac, w których stosowano by ten model dla części chemicznej.

Standardowe entalpie wiązania wodorowego obliczone w tej pracy zależą jak widzimy bardzo od typu modelu, jak również w pewnym stopniu od temperatury. Dla modelu AA-MK znaleziono wartość $\Delta h_{\text{MK}}^{\circ} = -28$ kJ/mol bliską do zakresu wartości: $-25 \div -13$ kJ/mol podanego przez Pimentela i Mc Clellana ^[41].

Model AA-KW daje natomiast wartości dużo wyższe: znaleziona wartość standardowej entalpii wiązania wodorowego wynosi $\Delta h_{\text{KW}}^{\circ} = -44$ kJ/mol.

Zależności temperaturowe standardowych entalpii, tj. standardowe pojemności cieplne tworzenia wiązania wodorowego Δc_p° są już jednak bardzo niepewne, co uniemożliwia ich dalszą dyskusję. Na marginesie chciałbym tylko zauważyć ciekawy fakt, że Δc_p° ma dla obu modeli zbliżone wartości: $\Delta c_p^{\circ}_{\text{MK}} = -190$ J/mol.deg i $\Delta c_p^{\circ}_{\text{KW}} = -240$ J/mol.deg., zgodne z wartością oszacowaną przez Hwę i Zieglera: $\Delta c_p^{\circ} = -250$ J/mol.deg. Jedyne tego typu obliczenia przedstawił Mecke ^[64], znajdując $\Delta c_p^{\circ} = -42$ J/mol.deg dla etanolu w czterochlorku węgla, przyjmując model roztworu idealnie zasocjowanego.

5.3. Funkcje nadmiarowe przy stałym ciśnieniu a funkcje nadmiarowe w stałej objętości.

U podstaw modeli roztworów atomalnie asocjowanych jak i niestochastycznie asocjowanych leży średnia teoria liniowych polimerów Flory-Hugginsa i dlatego wsey podane w części ogólnej 3 i w części 4 poświęconej modelom roztworów, dotyczą warunków stałej objętości.

W warunkach stałej objętości mamy spełniony bez żadnych dodatkowych założeń warunek równej szeri stochastycznej objętości reakcji asocjacji: $\Delta V_{1,1-1}^0 = 0$. Warunek ten umożliwia rozwiązanie równań działania mas dla rozpatrywanych tu modeli roztworów oraz znaczne uproszczenie stochometrycznych związków łączących składniki rzeczywiste i normalne roztworu. Na ogół, założenie równej szeri stochastycznej objętości reakcji asocjacji, w przypadku stałego ciśnienia, przywołano jako wynik addytywności objętości molowej multimeru węglodorobenu

Posiada to jednak wtedy za sobą nieciągłą konsekwencję w postaci równego szeri nadmiar objętości $v^E = 0$ /zobacz.wa.2.3-23/.

Dlatego założenie $\Delta V_{1,1-1}^0 = 0$ należy traktować w tym przypadku tylko jako założenie pomocnicze dla rozwiązania równań działania mas i wyprowadzenia pewnych związków stochometrycznych. Przyjęcie powyższego założenia prowadzi do tego, że dana funkcja nadmiarowa jest opisana wzorem tego samego typu, tą samą funkcją, zarówno dla warunków $v = \text{const.}$ jak i dla $p = \text{const.}$ Oczywiście, nie oznacza to, wobec tego co zostało powiedziane poprzednio, że wartości tych funkcji są równe.

Nadmiary swobodnej entalpii g^E i swobodnej energii f^E różnią się nieznacznie, jak to wynika z wzoru ^{195/}
/zobacz tabela niżej/:

$$/5.3.-1/ \quad g^E - f^E = \frac{1}{2V} \beta_T \cdot (v^E)^2$$

gdzie: α_p - współczynnik rozszerzalności cieplnej
 β_T - współczynnik ściśliwości

Nadmiar entalpii h^E i energii u^E mogą różnić się, jest jednak bardziej /zobacz tabela niżej/. Różnice tych funkcji opisane są wzorem ^{195/}:

$$/5.3.-2/ \quad h^E - u^E = \frac{\alpha_p \beta_T}{\beta_T} v^E$$

Stąd wynika również, że różnice nadmiarów entropii branych jako T_S^E będzie równa w przybliżeniu co do wartości bezwzględnej różnicy wykonywanej przez nadmiar entalpii i energii.

Dla zorientowania się w wielkości tych różnic dla roztworów tworzonych przez alkohole z alkanami, obliczone je z wzoru 1 i 2 korzystając z literaturowych wartości współczynników α_p i β_T oraz nadmiarów objętości v^E . Wyniki obliczeń wraz z wartościami współczynników, podane w tabeli poniżej. Jak widzimy, w przypadku nadmiaru swobodnej entalpii i swobodnej energii różnice są rzeczywiście nieznaczne i nieznaczają się w granicach błędów eksperymentalnego. Natomiast w przypadku nadmiaru entalpii i energii sprawa komplikuje się jak widzimy znacznie.

W serii roztworów tworzonych przez alkohole o krótkiej cząsteczce /etanol, propanol/ z n-alkanami obserwujemy wzrost nadmiarów objętości wraz z wzrostem długości cząsteczki

n-alkanu /podobny wzrostowi nadmiaru entalpii - por.rys. $\sqrt{543-2}$ /,
tym samym warstac również będa w tej serii różnice funkcji
 $h^E - u^E$.

Natomiast jak to pokazał Brown ¹⁶⁵¹, w serii roztworów
tworzonych przez dany n-alkan z szeregiem alkoholi obserwu-
jemy szybko zmniejszanie się wartości nadmiaru objętości v^E
wraz ze wzrostem długości cząsteczki alkoholu, aż do wartości
ujemnych dla dalszych alkoholi. Stąd również różnica funkcji
 $h^E - u^E$ zmieniać będzie znak w tej serii roztworów. Takie
zachowanie się, tłumaczy Brown tym, że roztwory polimerów
wykazują ujemne wartości nadmiaru objętości. Mimo to dane te
wydają się jednak zanizone, co zauważył porównując serie
roztworów tworzonych przez n-hexan z n-alkanami oraz serie
roztworów n-hexanu z n-alkoholami. Jeszose bardziej niepewne
byłoby przeliczanie eksperymentalnych danych jako funkcji
temperatury. Dlatego też, w tej pracy nie przeliczane funkcji
nadmiarowych przy stałym ciśnieniu na funkcje przy stałej
objętości.

Tabela 5.3. - I

Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej α_p , ściśliwości β_p , oraz objętości molowe n-alkoholi i n-alkanów w $t = 25^\circ\text{C}$.

Substancja	$\alpha_p / \text{deg}^{-1}$	Lit	$\beta_p / \text{cm}^3 \cdot \text{I}^{-1}$	Lit	$V_{25}^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol	0.001 19 ₀	1661	0.001 25 ₅	1671	40,7
Etanol	001 09 ₄	-"-	001 14 ₆	-"-	58,7
Propanol	000 98 ₇	-"-	001 05 ₂	-"-	75,2
Butanol	000 93 ₅	-"-	000 94 ₄	-"-	95,0
Hexan	0.001 38 ₆	1681	0.001 70 ₀	1701	131,6
Heptan	001 25 ₁	1691	001 46 ₆	-"-	147,5
Okten	001 15 ₇	1681	001 50 ₅	-"-	163,5
Dekan	001 04 ₉	1691	(001 10 ₆)	-"-	195,9

Tabela 5.3. - II

Różnice $g^H - f^H$ oraz $h^H - u^H$ przy skrajnie ekwinolarnym dla roztworów tworzonych przez etanol z n-alkanami i propanol z n-alkanami w $t = 25^\circ\text{C}$.

Układ	$V^H / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Lit	$g^H - f^H / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$h^H - u^H / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
EtOH + n-C ₆	0,44	1711	1,6	116
- " -	0,41	1651	1,6	108
EtOH + n-C ₇	0,47	1711	1,7	127
n-PrOH + n-C ₆	0,20	-"-	0,7	53
- " -	0,18	1651	0,7	48
n-PrOH + n-C ₇	0,30	1711	1,1	81

Obliczenia wykonano przyjmując średnie wartości współczynników α_p i β_p dla mieszaniny.

Tabela 5.3. - III

Różnice $n^D - n^N$ przy składowie ekwiwalentnym dla serii roztworów n-hexanu z n-alkoholami w 25°C .

Uniesi	$V^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Lit	$n^D - n^N$ $1 \cdot \text{mol}^{-1}$
EtOH + n-C ₆	0,41	165/	+108
n-PrOH + n-C ₆	0,18	-"-	+ 48
n-BuOH + n-C ₆	0,08	-"-	+ 25
n-HxOH + n-C ₆	-0,16	-"-	- 48
n-OctOH + n-C ₆	-0,35	-"-	-118

5.4. Porównanie obliczeń modelowych i danych eksperymentalnych.

5.4.1. Wstęp.

Porównamy tu korelacje statycznych asocjacji obu typów modeli. Oba dyskutowane w tej pracy modele roztworów niesternalnie zasocjowanych, model typu Mecke-Kempera i model typu Kretschmera-Wiebe różnią się sposobem korelacji kolejnych termodynamicznych statycznych asocjacji w zależności od stopnia multimeryzacji. Wynika to bezpośrednio z różnic w sposobie korelacji kolejnych standardowych entropii asocjacji /zob. § 4.1/, wobec przyjętej niezależności kolejnych standardowych entalpii asocjacji od stopnia multimeryzacji. Ze względu na to, że termodynamiczny typ roztworu składników rzeczywistych był przyjęty w obu modelach taki sam, korelacja standardowych entropii asocjacji decydować będzie również o takiej a nie innej postaci funkcji nadmiarowych reprezentowanych przez dany model roztworu.

Jak wspomnieliśmy we wstępie do części 4, założenie dotyczące kolejnych standardowych entropii asocjacji i założenie określające termodynamiczny typ roztworu składników rzeczywistych są związane poprzez funkcję podziału przypisaną tej nieszerzanie. Z tego względu model AA-MK w przeciwieństwie do modelu AA-KW uważa się za niekonzystentny.

Bowiem założenie, że kolejne standardowe entropie asocjacji nie zależą od stopnia multimeryzacji odpowiadał będzie całkowicie sztywnym cząsteczkom multimerów i tym samym jest odpowiednio raczej dla modeli roztworów idealnie zasocjowanych. W rzeczywistości jednak tworzące się w wyniku asocjacji multimery, są wyjątkiem dimery, nie będą liniowe lecz rozgałęzione ^{lub cykliczne} i dlatego nie tak elastyczne jak tego wymaga teoria liniowych

polimerów Flory-Hugginsa. Dlatego, korelację kolejnych standardowych entropii asocjacji możemy traktować w modelu AA-MK jako próbę uwzględnienia efektu objętościowej asymetrii rozgałęzionych multimerów.

Sander-Mathet /29/ rozważając efekty orientacyjne dowiodła na prostym modelu roztworu asocjowanego, że stała dyspersyjności powinna być niższa niż dalsze stałe asocjacji. Stanowi to potwierdzenie wyników pracy Coggeshall'a i Saier /9/ oraz jeszcze wosześniejszych sugestii Hoffmanna /28/. Wyniki tych badań były analizowane w oparciu o modele roztworów idealnie asocjowanych, dlatego też w pracach tych dyskutowano stałe klasyczne wyrażone w ułamkach molowych. Z tego też względu zbadamy jaka jest korelacja tych stałych w obu przedstawionych modelach.

W modelu AA-MK kolejne klasyczne stałe asocjacji wyrażone w ułamkach objętościowych maleją wraz ze wzrostem stopnia multimeryzacji: /ws. 4.2.2-3/. Stąd stałe klasyczne wyrażone w ułamkach molowych $k^{i/x}$ będą, jak możemy zauważyć, niezależne od stopnia multimeryzacji

$$k_{1,1-1}^{i/x} / k_{AA-AA} = \frac{v^0}{\{V\}} \cdot k^{i/\varphi} \quad i \geq 2$$

gdzie: $k^{i/\varphi} = \exp \left\{ 1 - \frac{\Delta h^0 - i \Delta s^0}{RT} \right\}$

a $\{V\} = v_{AB}^0 + v_A^0 \sum_1 (i x_A)$ jest objętością molową roztworu składników rzeczywistych.

W modelu AA-MK, stałe wyrażone w ułamkach objętościowych nie zależą od stopnia multimeryzacji, wz /4.2.2.-1/, podczas gdy stałe wyrażone w ułamkach molowych maleją wraz z jego

wzrostem

$$K_{1,1-1}^{AA-MK} = \frac{v_A^0}{\{V\}} \cdot K^{\varphi} \cdot \frac{1-1}{1} \quad i \geq 2$$

W modelu tym /AA-MK/ stała dimeryzacji jest niższa niż dalsze stałe asocjacji, równa połowie wartości granicznej stałej asocjacji dla nieskończonego długiego multimeru. Tym samym model AA-MK jest bardziej bliski wynikom prac Coggeshalla i Saier oraz Sardo-Mathot aniżeli model AA-KW, jak to zauważyli już Krefschner i Wiebe ^{147/}.

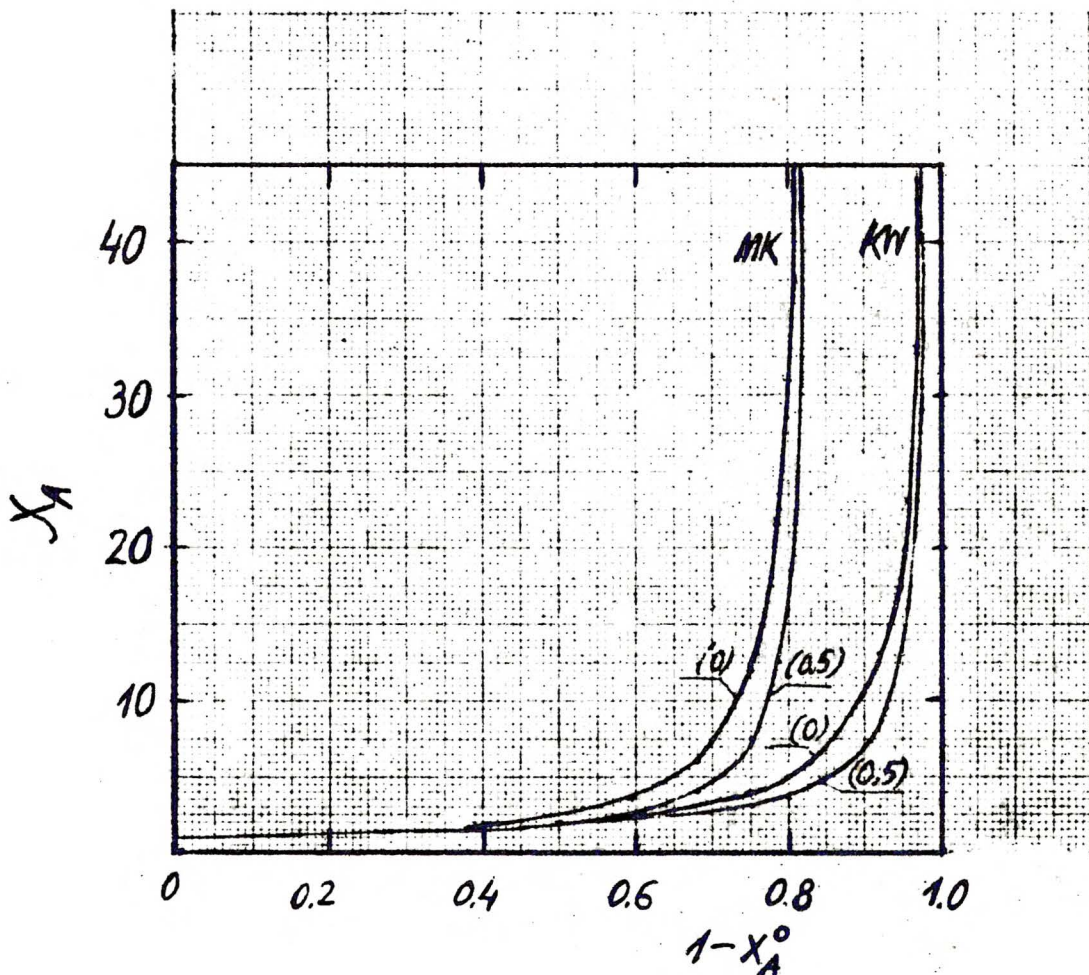
Dla usupelnienia porównajmy średni stopień multimeryzacji w obu modelach. Z wzoru /2.2-40/ otrzymujemy dla modelu AA-MK

$$\bar{X}_A^{AA-MK} = \frac{K^{\varphi} \varphi_1}{\ln(1+K^{\varphi} \varphi_1)}$$

a dla modelu AA-KW

$$\bar{X}_A^{AA-KW} = \frac{1}{1 - K^{\varphi} \varphi_A}$$

Na rys. 1 porównano \bar{X}_A dla obu modeli dla czystego składnika asocjowanego oraz dla roztworu przy składzie $x_1 = 0,5$ oraz dla $r = 1$ w zależności od $1 - X_A^0$. Okazuje się, że model AA-KW wykazuje dużo niższy średni stopień multimeryzacji \bar{X}_A niż model AA-MK przy tej samej wartości ułamka molowego monomeru X_A^0 w zakresie silnej asocjacji.



Rys. 5.4.1.-1. Porównanie średniego stopnia multimeryzacji X_A w zależności od $1-x_A^0$ dla modelu AA-MK i AA-KW. Krzywa (0) - obliczona dla czystego składnika samoasocjującego a krzywa (0.5) dla mieszaniny równomolowej.

5.4.2. Nadmiar swobodnej entalpii.

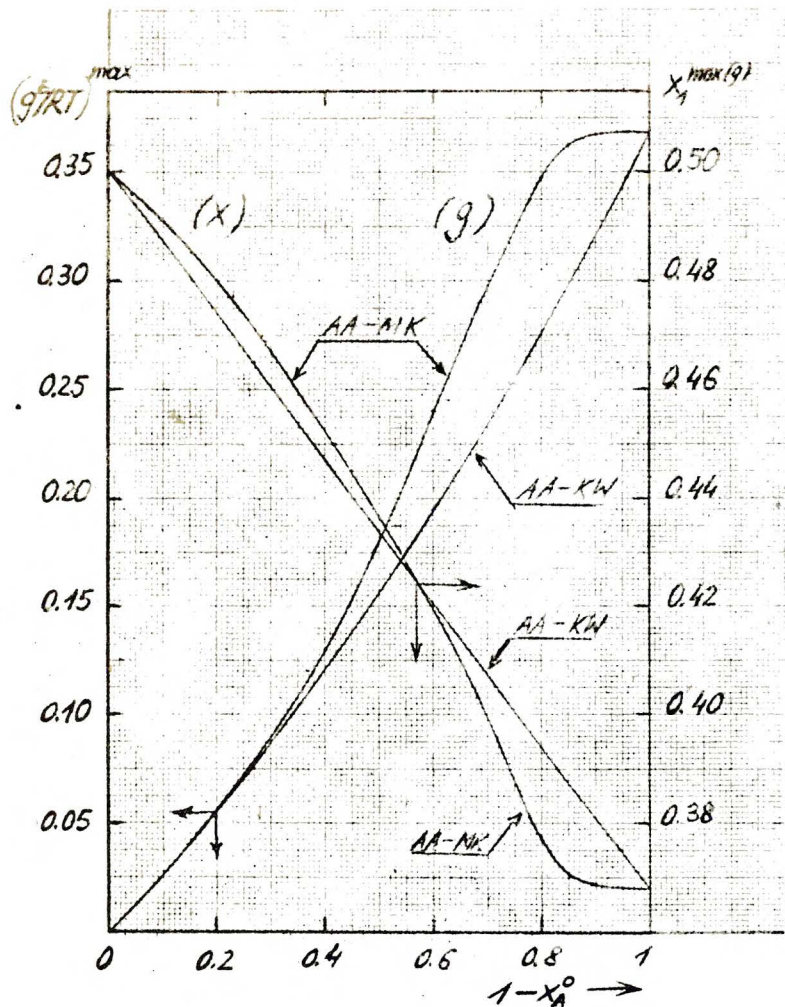
1/ Temperaturowa zależność nadmiaru swobodnej entalpii.

Analiza zależności temperaturowej nadmiaru swobodnej entalpii zostanie poprzedzona porównaniem zależności tej funkcji od ułamka molowego monomeru w czystym składniku szumocującym x_A^0 dla modeli roztworów atermalnie zasocjowanych.

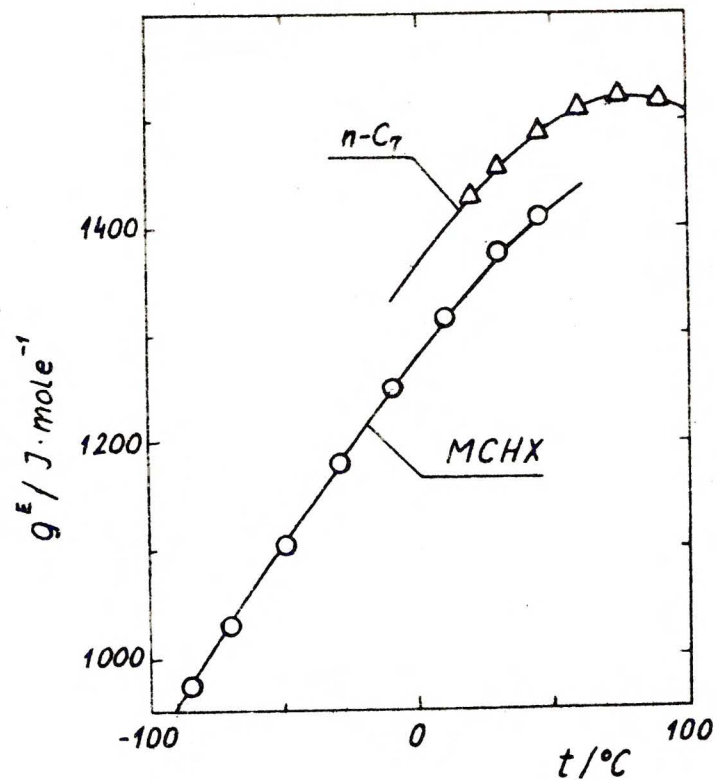
Poprzednio /cz.4.2. i 4.3./ wykazano, że funkcja $(g^E/RT)^{ath.ass.}$ jest dla danej wartości normalnego ułamka molowego x_1 monotonicznie rosnąca w zależności od $1 - x_A^0$ w przedziale $[0,1]$ i ograniczona wartościami: najniższą - odpowiadającą roztworowi atermalnemu niezasocjowanemu $/x_A^0 = 1/$ i najwyższą - odpowiadającą asocjacji nieskończenie silnej $/x_A^0 = 0/$. Obie graniczne wielkości zależą od parametru wielkości cząsteczek r /por.rys. 3.2.-1/.

Na rys. 1 porównano wartości nadmiaru swobodnej entalpii w maksimum $[(g^E/RT)^{ath.ass.}]_{max}$ przy $r = 1$ jako funkcji $1 - x_A^0$ dla obu modeli. Wartości tego maksimum dla modelu AA-MK wzrastają szybciej ze wzrostem zmiennej $1 - x_A^0$ niż przewiduje to model AA-KW. Wynika to z wyższego stopnia multimeryzacji, przy danej wartości x_A^0 , w modelu AA-MK niż w modelu AA-KW pokazanej poprzednio na rys /5.5.1.-1/. Natomiast w przypadku słabej asocjacji różnice między modelami są nieznaczne.

Obliczenia nadmiaru swobodnej entalpii g^E jako funkcji temperatury wykonano dla układu etanol + metylocykloheksan i etanol + n-heptan przy składzie ekwimolarnym w zakresie od -85 do $+90^\circ\text{C}$, korzystając z wartości parametrów roztworu oszacowanych poprzednio /tab. 5.2. -II i str. 427/1. Obliczenia te porównano z danymi eksperymentalnymi Hvy i Zieglera ^{/48/} na rs. 2 dla układu etanol + metylocykloheksan w zakresie od -85 do $+45^\circ$ oraz Van Nessa i wsp. ^{/72/} dla układu etanol + n-heptan w zakresie



Rys. 5.4.2.-1. Porównanie zmian współrzędnych maksimum funkcji g^E/RT w zależności od $1-x_A^0$ przy $r=1$ dla modelu AA-MK i modelu AA-KW



Rys. 5.4.2.-2. Nadmiar swobodnej entalpii g^E przy składzie równomolowym w zależności od temperatury dla układów dwuskładnikowych utworzonych przez etanol z metylocykloheksanem (MCHX)^[48] i n-heptanem (n-C₇)^[72].

od +10 do +90°C. Odtwarzalność danych eksperymentalnych jest dla obu modeli gięcej niż zadowalająca mimo tak szerokiego zakresu temperatur i zwążywszy na skalę rysunków: modele przewidują poprawnie wartość maksimum na krzywej g^E w zależności od temperatury. Nieznaczne odchylenia są bliskie wartości błędu eksperymentalnego /ok.15 J/mol/ i są wynikiem zarówno przybliżonej metody oszacowywania parametrów

roztworu jak również stosowanych założeń upraszczających.

2/ Zmiany nadmiaru swobodnej entalpii w seriach roztworów typu /A,H₁/.

Zmiany eksperymentalnych i obliczonych wartości nadmiaru swobodnej entalpii w serii roztworów typu /A,H₁/ tworzonych przez dany składnik zassocjowany z przedstawicielami szeregu homologicznego składników obojętnych, zostaną porównane dla dwu serii roztworów: serii tworzonej przez etanol i przez alkohol n-amylowy z n-alkanami.

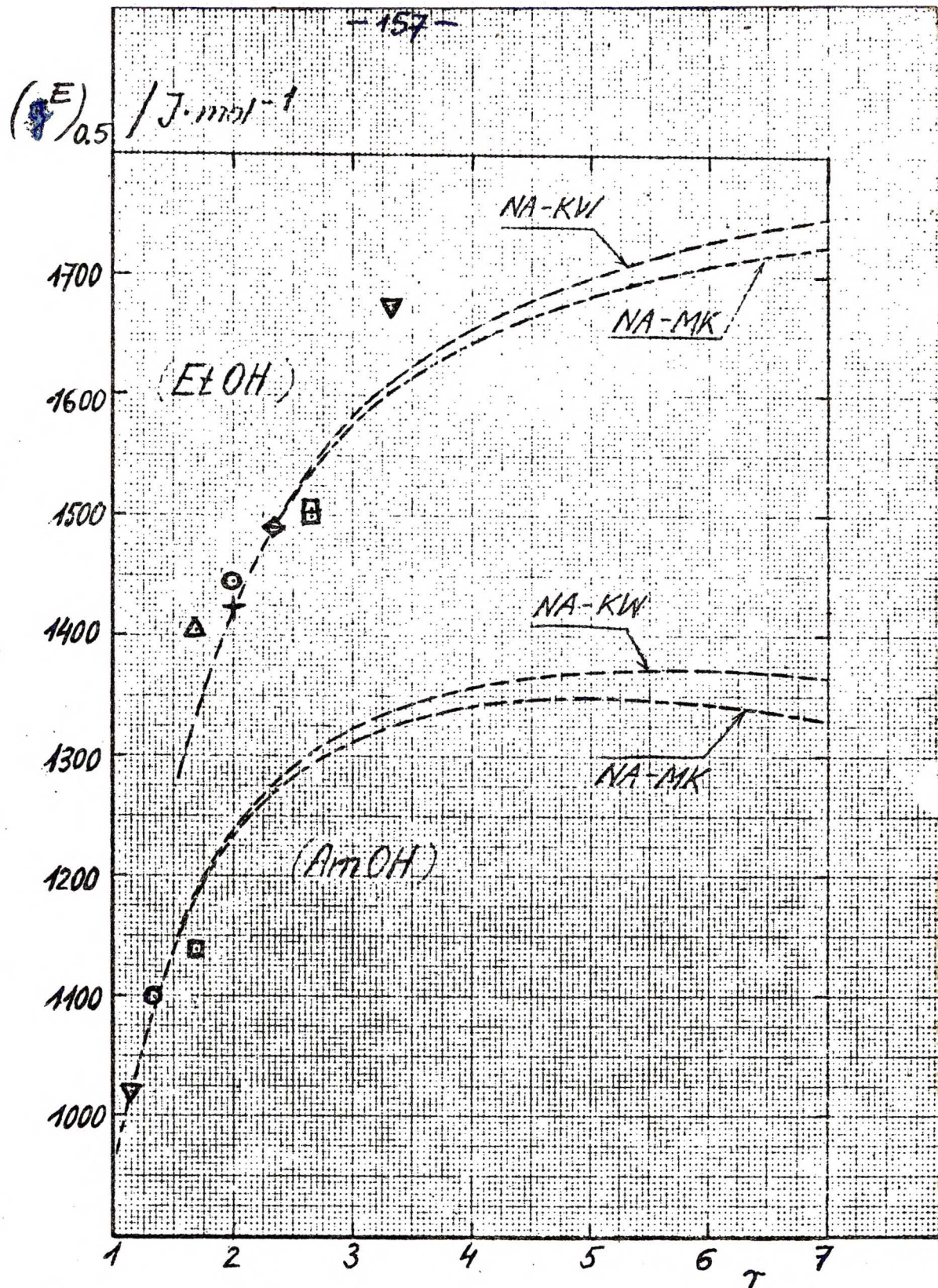
Obliczenia modelowe nadmiaru swobodnej entalpii w $t=45^\circ\text{C}$ przy składzie ekwimolarnym dla serii tworzonej przez etanol z n-alkanami, wykonane w oparciu o parametry roztworu obliczone poprzednio /cz.5.1. i 5.2./, porównano na rys.3 z danymi eksperymentalnymi w $t=45^\circ\text{C}$ obejmującymi układy od n-pentanu do n-dekanu.

Dane eksperymentalne dla układów z n-pentanem i n-dekanem znalezione z danych równowag cieczo-pary ^{173-75/}, przeliczając nadmiar swobodnej entalpii do $t=45^\circ\text{C}$ metodą Van Nesses ^{172/}, korzystając z nadmiaru entalpii i nadmiaru pojemności cieplnej otrzymanych z ekstrapolacji jako funkcji objętości molowej n-alkanu w wymienionej serii roztworów.

Dla serii roztworów tworzonej przez alkohol n-amylowy w $t=90^\circ\text{C}$ z n-heptanem, n-oktanem i n-dekanem zbadanej w tej

pracy, odtworzone stałe asocjacji dla układu z n-heptanem metodą opisaną powyżej / 5.2./, po oznaczeniu udziału oddziaływań residualnych metodą podaną w § 5.2.4. Dla modelu AA-MK znaleziono $/K^{\varphi}/_{AA-MK} = 23,2$ a dla modelu AA-KW otrzymano $/K^{\varphi}/_{AA-KW} = 37,5$. Wartości tych stałych są niższe niż obliczone dla etanolu w tej samej temperaturze /odpowiednio, dla etanolu mamy: $/K^{\varphi}/_{AA-MK} = 42$ i $/K^{\varphi}/_{AA-KW} = 62/$, co wytknęwszy można zmniejszaniem się wartości klasycznych stałych asocjacji wyrażonych w ułamkach objętościowych K^{φ} ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego cząsteczki alkoholu. Wyniki ekstrapolacji obliczeń modelowych w tej serii roztworów porównano z danymi eksperymentalnymi na rys. 3.

Jak widzimy zgodność w obu przypadkach jest zadowalająca, niestety przedstawione serie roztworów są zbyt krótkie a dane nie zawsze wiarogodne szczególnie graniczne układy etanolu z n-pentanem i n-dekanem/ co znacznie zmniejsza możliwości sprawdzenia modeli. Niemniej możemy zauważyć, że krzywe modelowe jakościowo przewidują obszar, w którym na krzywej g^E/RT w określonej w zależności od parametru wielkości cząsteczek r , występuje płaskie maksimum /por.rys. 4.1/ co zdają się potwierdzać dane obu serii roztworów. Istnienie tego maksimum potwierdzają również dane eksperymentalne dla serii tworzonej przez metyloaminę i etyloaminę z n-alkanami /33/ przedstawionymi dla modelu AA-MK na rys. 5.1.-1.



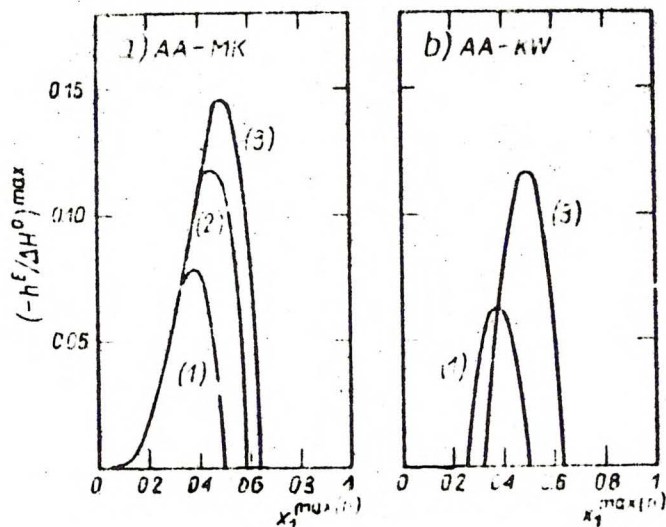
Rys. 5.4.2.-3. Nadmiar swobodnej entalpii E przy składzie równomolowym dla serii układów typu (A, H_1) tworzonej przez EtOH w $t=45^\circ\text{C}$ z: Δ $n\text{-C}_5^{1741}$, \odot $n\text{-C}_6^{1761}$, $+$ metycykloheksanem 1481 , \diamond $n\text{-C}_7^{1721}$, \square $n\text{-C}_8^{1771}$ i ∇ $n\text{-C}_{10}^{1751}$; oraz serii tworzonej przez alkohol n-amyłowy w $t=90^\circ\text{C}$ z: ∇ $n\text{-C}_7$, \odot $n\text{-C}_8$, \square $n\text{-C}_{10}$ oznaczonej w tej pracy. Linie ciągłe oznaczają ekstrapolację przy pomocy modeli NA-MK i NA-KW.

5.4.3. Nadmiar entalpii.

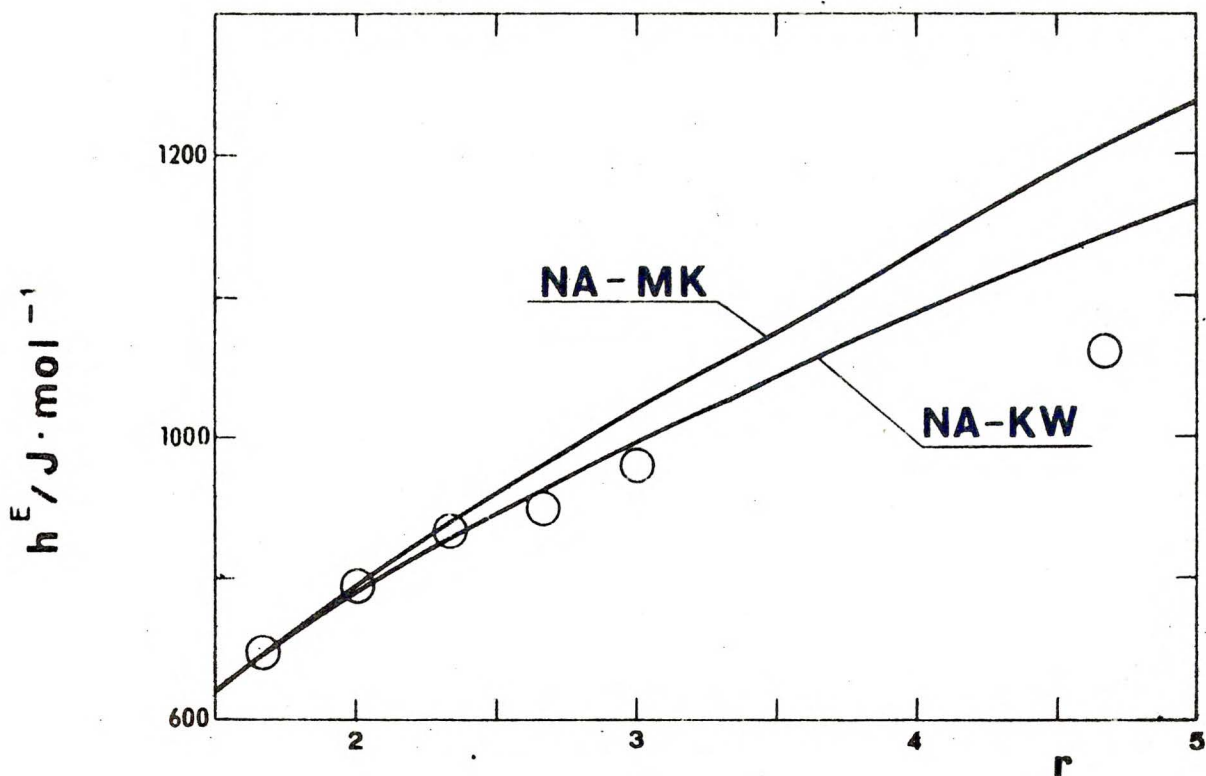
1/ Temperaturowa zależność nadmiaru entalpii.

Porównamy najpierw modelowe zmiany udziału chemicznego do nadmiaru entalpii branego jako $[-h^E/\Delta h^0]$ dla modeli AA-MK i AA-KW w zależności od $1-x_A^0$. Poprzednio, na rys. (4.2.4.-1) i (4.3.4.-1) przedstawione wykresy nadmiaru entalpii w jej maksimum jako funkcji składu $[-h^E/\Delta h^0/ath.ass.]_{max}$ w zależności od $1-x_A^0$ dla obu modeli roztworów. Obserwujemy występowanie maksimum na tej krzywej przy stosunkowo niskich wartościach stałych asocjacji, np. dla $r = 1$ dla modelu AA-KW otrzymujemy maksimum wartość 0,0625 przy $K_{AA-KW}^{1/\varphi} = 2$ $1/x_A^0 = 0,5$ a dla modelu AA-MK wartość $\sim 0,0784$ przy $K_{AA-MK}^{1/\varphi} \approx 3,7$.

Na rs. 2 porównano natomiast zmiany wartości maksimum $[-h^E/\Delta h^0/ath.ass.]_{max}$ w zależności od jego położenia $x_1^{max/h/}$ przy kilku wartościach parametrów wielkości cząsteczek r dla obu modeli. Oba modele różnią się w sposób dość istotny z punktu widzenia możliwości zastosowania ich do przewidywania i korelacji danych. O ile model AA-MK daje w granicy dla $K \rightarrow \infty$ wartość graniczną położenia maksimum równą zero, niezależnie od wartości parametru wielkości cząsteczek r , to dla modelu AA-KW granica ta jest różna od zera i zależy od wartości tego parametru. Wartość ta $1/x_1^{max/h/}_{K=\infty}$ dla modelu AA-KW jest tym wyższa im większa jest wartość parametru r . Np. dla $r = 1$ mamy $1/x_1^{max/h/}_{K=\infty} = 0,25$ podczas gdy dla $r = 3$ wartość ta jest równa $\sim 0,32$. Model AA-MK wykazywać może więc dużo większą asymetrię krzywych nadmiaru entalpii, co jest tym bardziej istotne, że udział fizyczny opisany wzorem typu Scatcharda-Hildebrandta, wz. 5.1.-2, posiada położenie maksimum $1/x_1^{max/h/} \geq 0,5$ dla $r \geq 1$, podczas gdy eksperymentalne dane



Rys. 5.4.3.-1. Maksimum nadmiaru entalpii $(-h^E/\Delta h^0)_{max}$. w zależności od jego położenia $(x_1)^{max(h)}$ dla: a) modelu AA-MK i b) modelu AA-KW, przy kilku wartościach parametru wielkości cząsteczek r (w nawiasach) .



Rys. 5.4.3.-2. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych nadmiarów entalpii h^E w $t=45^\circ C$ i przy składzie równomolowym w zależności od parametru wielkości cząsteczek r dla serii roztworów tworzonych przez etanol z n-alkanami.

mierniki entalpii dla mieszanin silnie zaszeregowanych alkoholi z n-alkanami od C_3 do C_{10} wykazują maksima w zakresie od 0,3 do 0,5 ułamka molarowego alkoholu x_1 .

Ponadto, wartości w maksimum przy tej samej asymetrii x_1^{max}/h' wykazywane przez model AA-MK są wyższe niż dla modelu AA-KH, co prowadzi do konieczności stosowania wyższych wartości standardowej entalpii mieszania wodorowego dla modelu AA-KH /por.tab. 5.2. - II/ a w konsekwencji również do zbyt wysokich wartości cząstkowych molowych mierników entalpii alkoholi w rozcieńczeniu nieskończonym wielkimi h'_0 dla tego modelu. Tak np. z danych parametrów restwera podanych poprzednio /tab. 5.2. - I i II/ dla etanolu otrzymujemy dla modelu AA-KH wartość $/h'_0/KH \approx 43,5$ kJ/mol, podczas gdy stosując model AA-MK znajdujemy wartość $/h'_0/MK \approx 25,3$ kJ/mol /w tym, dla obu modeli udział oddziaływań residualnych wynosi $\sim 0,7$ kJ/mol/, duże bliższą oszacowaną przez Van Nessa^{179/} $\Delta h'_0 = 23$ kJ/mol dla etanolu oraz Szycką i Hocky^{180/} $\Delta h'_0 = 24,2 \pm 0,4$ kJ/mol dla n-propanolu.

2/ Zmiany miernika entalpii w seriach restwerów typu $/A, K_1/$.

Zmiany miernika entalpii w serii restwerów typu $/A, H_1/$ tworzonej przez etanol z węglowodorami alifatycznymi przedstawione na rys. 2. Porównano zestawy danych eksperymentalne przy składzie ekwinolarnym w $t = 45^\circ C$ w zakresie serii węglowodorów^{181/} od C_3 do C_{14} . Obliczenia modelowe wykonane w oparciu o poprzednio znaleziony zestaw parametrów restwera /tab. 5.2.-I i -II/. Zauważamy, że dane eksperymentalne warstają wokół wartości parametru wielkości cząsteczek r niż te przewidują obliczenia modelowe.

Dla ostatniego układu z serii: etanol + n-tetradekan $r \sim 4.6$ /
odchylenia od wartości przewidywanej nie przekraczają 20% przy
wartości $\chi_{0,5}^E \sim 1400 \text{ J/mol}$ /z ekstrapolacji¹⁹⁴¹ /.

Sprawdzenie, że modele rzeczywiste przeceniają efekt wielkości
cząsteczek, uzyskano z obliczeń dla powyższej serii dla niższych
wartości stałych asocjacji przyjmowanych dla etanolu. Okazuje się,
że wpływ wartości stałej asocjacji jest nieznaczny. Stosowanie
zbyt niskich wartości stałych prowadzi jednak do znacznego zmniej-
szenia odpowiadających im wartości nadmiaru swobodnej entalpii,
 g^E . Fakt przeceniania przez modele roztworów nieaterymalnie
zassocjowanych efektu wielkości cząsteczek jest najprawdopodobniej
związany z teorią liniowych polimerów Flory-Hugginsa zastosowaną
do opisu termodynamiki mieszaniny składników rzeczywistych.
Tworzące się multimery są w rzeczywistości rozgałęzione łańcuchami
alifatycznymi, jak również mogą występować jako formy cykliczne,
a więc nie tak elastyczne jak to zakładała zastosowana tu
teoria.

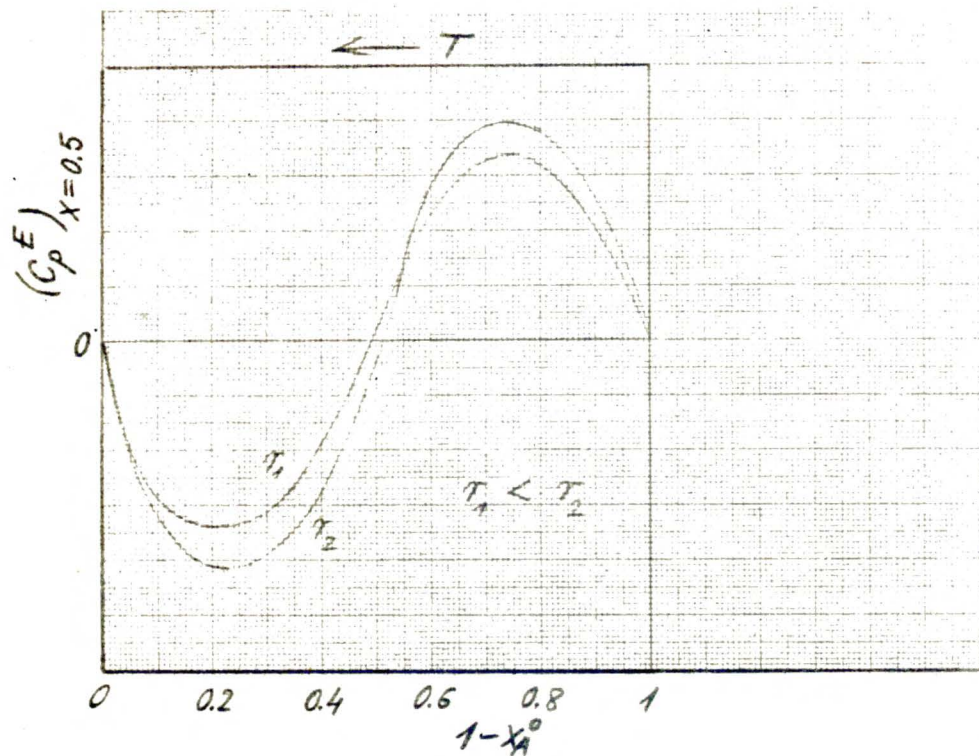
5.4.4. Nadmiar pojemności cieplnej.

1/ Nadmiar pojemności cieplnej jako funkcja składu i temperatury

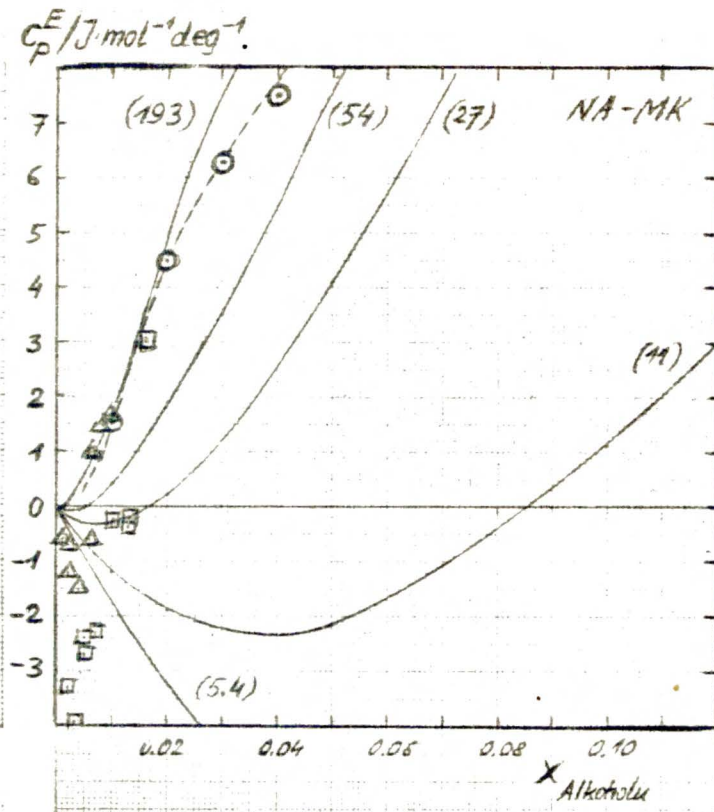
Na wstępie omówię zależności modelowe nadmiaru pojemności cieplnej od stałej asocjacji. Na rys. 1 przedstawiono schematycznie zmiany nadmiaru pojemności cieplnej, branego jako $C_p^E \cdot RT^2 / (\Delta h^0)^2$, przy składzie ekwimolarnym w zależności od $1-x_A^0$. Obserwujemy tu ogólną prawidłowość zmian, charakterystyczną dla modeli roztworów złożonych ze składnika asocjującego i rozpuszczalnika obojętnego, zarówno sterownie asocjujących /por.np.model $A+A_2+B$ ^{196/} / jak i idealnie asocjujących ^{132/} .

W przypadku słabej asocjacji C_p^E jest ujemny w całym zakresie stężeń. Jednak, już przy stosunkowo niskich wartościach stałych asocjacji /por.model AA-BK w § 4.2. na str. 90 oraz model AA-KW w § 4.3 na str. 115 /, obserwujemy zmianę znaku stycznej C_p^E przy $x_1 = 1$, podczas gdy styczna przy $x_1 = 0$ jest stale ujemna. Dla większych wartości stałych asocjacji krzywe C_p^E stają się dodatnio ujemne, z obszarem ujemnych wartości stycznym z punktem $x_1 = 0$. Fakt ten obserwujemy np. w układach tworzonych przez aminy alifatyczne z węglowodorami alifatycznymi: w temperaturach wyższych, gdzie asocjacja jest słaba, znajdujemy np. dla układu n-butylamina + n-heksan, ujemne wartości C_p^E ^{183/}, podczas gdy w temperaturach niskich obserwujemy wartości dodatnie ^{184/} .

Obliczenia C_p^E z parametrów roztworu oszacowanych poprzednio /tab. 5.2.-I i II/, wykazują zadawalającą zgodność zarówno jako funkcja temperatury, porównaj ra. 5.2.-3 dla C_p^E układu etanol + metylocykloheksan przy składzie ekwimolarnym, jak i jako funkcję składu, zobacz ra. 5.2.-4 dla C_p^E w $t = 45^\circ C$ dla tego układu.



Rys. 5.4.4.-1. Zmiany nadmiaru pojemności cieplnej, branego jako $c_p^E \cdot RT^2 / (\Delta h^0)^2$, w zależności od $1-x_A^0$ (schematycznie).



Rys. 5.4.4.-2. Porównanie modelowych wartości c_p^E dla modelu NA-MK z danymi eksperymentalnymi w zakresie dużych rozcieńczeń alkoholu. Wartości stałych asocjacji $K^{(p)}$ podane w nawiasach, obliczenia wykonano dla $r=2$ i $\Delta h^0 = -28$ kJ/mol. Dane eksperymentalne dla układu: Δ n-propanol + n-C₇^{185/}, \square n-heksanol + n-C₁₀^{188/} w $t=25^\circ\text{C}$ oraz \circ etanol + n-C₇ w $t=45^\circ\text{C}$.^{172/}

Obszar ujemnych wartości C_p^E szybko maleje wraz ze wzrostem wartości stałej asocjacji, rz. 2, będąc trudnym do wykrycia w przypadku silnej asocjacji jaką wykazują np. alkohole. Istnienie tego obszaru dla alkoholi zostało dostrzeżone po raz pierwszy przez Van Nessa i wsp. ^{172/}, którzy badali nadmiary entalpii h^E jako funkcję temperatury w zakresie silnie rozcieńczonych roztworów etanolu w heptanie. Bezpośrednich pomiarów C_p^E w tym zakresie dokonał po raz pierwszy Recke ^{185/}, który przewidywał również jego istnienie na podstawie modelu roztworów idealnie zasocjowanych typu Mecke-Kemptera. Zmiany wartości minimum C_p^E dla serii roztworów typu /A,Hi/ zaobserwowane przez Wóycicką przedyskutowane zostaną niżej.

Obliczenia modelowe w zakresie wysokich rozcieńczeń, przedstawione na rz.2 wykonane zostały dla układu o parametrze $r = 2$ /odpowiadającego np. układowi etanol + n-heksan/ dla modelu AA-BK w $t = 45^\circ\text{C}$ przyjmując $\Delta h^E = -28 \text{ kJ/mol}$ oszacowano poprzednio. Wskazują one, że przewidywana przez modele wartość minimum na krzywej C_p^E jest co do bezwzględnej wartości dużo niższa od stwierdzonej eksperymentalnie: minimum to jest znacznie głębsze i bardziej ostre. Przedstawione modele przewidują jedynie jakościowe istnienie tego minimum i nie mogą odtworzyć jego kształtu. Wywołane to jest z jednej strony nieadekwatnością teorii wielocząsteczkowych polimerów Flory-Mugginsa w zakresie dużych rozcieńczeń składnika zasocjującego a z drugiej wskazują one na wpływ oddziaływań monomer alkoholu - rozpuszczalnik poprzez solwatację wolnej molekuly alkoholu ^{186/}, która byłaby obserwowana dopiero w zakresie wysokich rozcieńczeń, pogłębiającą znacznie przewidywane przez modele minimum.

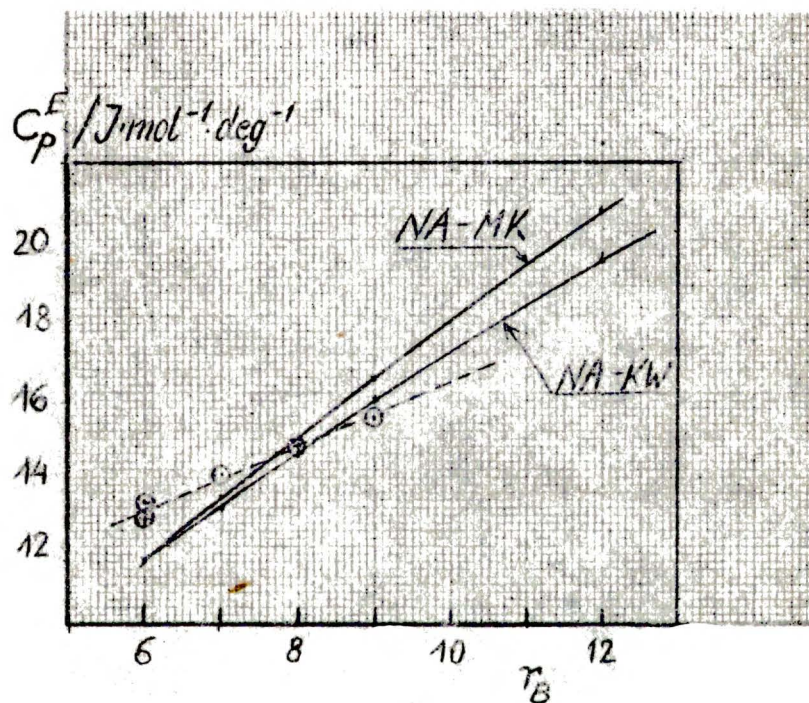
2/ Zmiany nadmiaru pojemności cieplnej w seriach roztworów.
typu /A,H₁/.

Modelowe zmiany nadmiaru pojemności cieplnej w seriach roztworów typu /A,H₁/, tworzonych przez dany składnik samosocjujący i homologii n-alkanów przedstawiono poprzednio w § 4.2.6. dla modelu AA-MK i § 4.3.6. dla modelu AA-KW.

Modele roztworów nietermalnie socjowanych przewidują wzrost /co do bezwzględnej wartości/ wartości nadmiaru pojemności cieplnej w serii roztworów /A,H₁/ . Na rys. 3 porównano z danymi eksperymentalnymi obliczenia nadmiaru pojemności cieplnej w serii układów tworzonych przez etanol z węglowodorami alifatycznymi przy składzie równomolowym w $t = 37,5^{\circ}\text{C}$, przyjmując dla modelu AA-MK stałą asocjacji $K^{\prime\prime} = 238$ a dla modelu AA-KW stałą asocjacji $K^{\prime\prime} = 1222$ obliczone z oszacowanych poprzednio parametrów roztworu /tab.5.2. - II/.

Modele przeceniają efekt wielkości cząsteczek, podobnie jak to obserwowaliśmy w przypadku nadmiaru entalpii /§ 5.4.3/. W tym przypadku uwzględnienie wpływu różnicy pomiędzy nadmiarem entalpii i energii /sob. § 5.3./ prowadziło by jeszcze do zwiększenia różnicy pomiędzy danymi eksperymentalnymi a przewidywanymi przez modele.

Modele roztworów prezentowane tu przewidują nie tylko wzrost wartości nadmiaru pojemności cieplnej wraz ze wzrostem długości cząsteczki składnika samosocjującego ale również wzrost wartości pochodnej $\partial C_p^B / \partial T$ /por. rys. 4.2.6-3 i 4.3.6-3/. Fakt ten został eksperymentalnie zarejestrowany przez Redkę, który mierzył C_p^B dwuskładnikowych układów propanolu z n-heptanem i n-heksadekanem /87/, w kilku temperaturach. Dużą różnicę wartości $\partial C_p^B / \partial T$ w mierzonym zakresie temperatur pomiędzy układem z n-heksadekanem i n-heptanem autor przypisuje jako trudną do wytłumaczenia,



Rys. 5.4.4.-3. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości c_p^E w $t=37.5^\circ\text{C}$ i $x_1=0.5$ dla serii układów tworzonych przez etanol, w zależności od długości cząsteczki węglowodoru r_B

sugerując możliwość wpływu kwazi krystalicznej, uporządkowanej struktury heksadekanu /ze względu na bliskość jego temperatury krzepnięcia do temperatury pomiaru/.

Tymczasem, jak widzimy /por.rs.4.2.6³ obliczony dla $\Delta u^0 = -25\text{kJ/mol}$ dla modelu AA-MK, na którym układ z n-C₇ odpowiada $r = 1,75$ a z n-C₁₆ wartości $r = 4$ /, efekt wpływu wielkości cząsteczki składnika obojętnego na samoasocjację prowadzić może do zadowalającego jakościowo opisu zjawiska.

Natomiast, nie jest zupełnie jasna przyczyna inwersji wartości C_p^E dla układu z n-heksadekanem z danymi dla układu z n-heptanem obserwowana w cytowanej pracy. Tego typu inwersją nie przewidują przedstawione tu modele: układ z dłuższym węglowodorem powinien mieć w niskich temperaturach zawsze wartość C_p^E wyższą. Sprawa ta wymaga potwierdzenia również dla innych układów tego typu, co układ z heksadekanem.

Analiza mod eli wskazuje, że w serii roztworów /A,Hi/ /§ 4.2.6 - model AA-MK i § 4.3.6 - model AA-KW/ zakres składów obejmujący ujemne wartości C_p^E rozszerza się a minimum pogłębia wraz ze wzrostem długości cząsteczki węglowodoru /por.rs 4.2.6-2 i 4.3.6-2/, jakkolwiek mały by był ten zakres.

Dotychczas brak było odpowiednich danych do stwierdzenia, że tak jest istotnie, a dane van Nessa¹⁷²⁾ i Saviniego¹⁷⁹⁾ dla układów tworzonych przez etanol z n-heksanem, n-heptanem i n-nonanem, ja ko nie obejmujące wystarczająco dużych rozcieńczeń /do 0,01 ułamka molowego etanolu/, pozwalały tylko na przypuszczenia. Jednakże, ostatnio Wóycicka i Kalinowska^{183), 189)} wykonały serię pomiarów C_p^E w układach dwuskładnikowych tworzonych przez n-heksanol z n-heptanem, n-dodekanem i n-heksadekanem w $t=25^\circ\text{C}$ obejmującą zakres bardzo wysokich rozcieńczeń, potwierdzających tą hipotezę.

5.4.5. Korelacja stałych asocjacji w serii homologicznej n-alkoholi.

Jeżeli na proces asocjacji spojrzamy jako na proces łączenia się grup funkcyjnych, w jednolitym środowisku złożonym z grup alifatycznych i przyjmujemy, że nie jest on subjected wpływem oddziaływań fizycznych, łatwo możemy znaleźć wzór korelacyjny dla klasycznych stałych asocjacji wyrażonych w ułamkach objętościowych. Stąd też, w przypadku samoasocjujących alkoholi, są odwrotnie proporcjonalne do długości molekuly alkoholu wyrażonej ilością jego segmentów ^{163/};

$$K^{\varphi} / = k \cdot n_A^{-1}$$

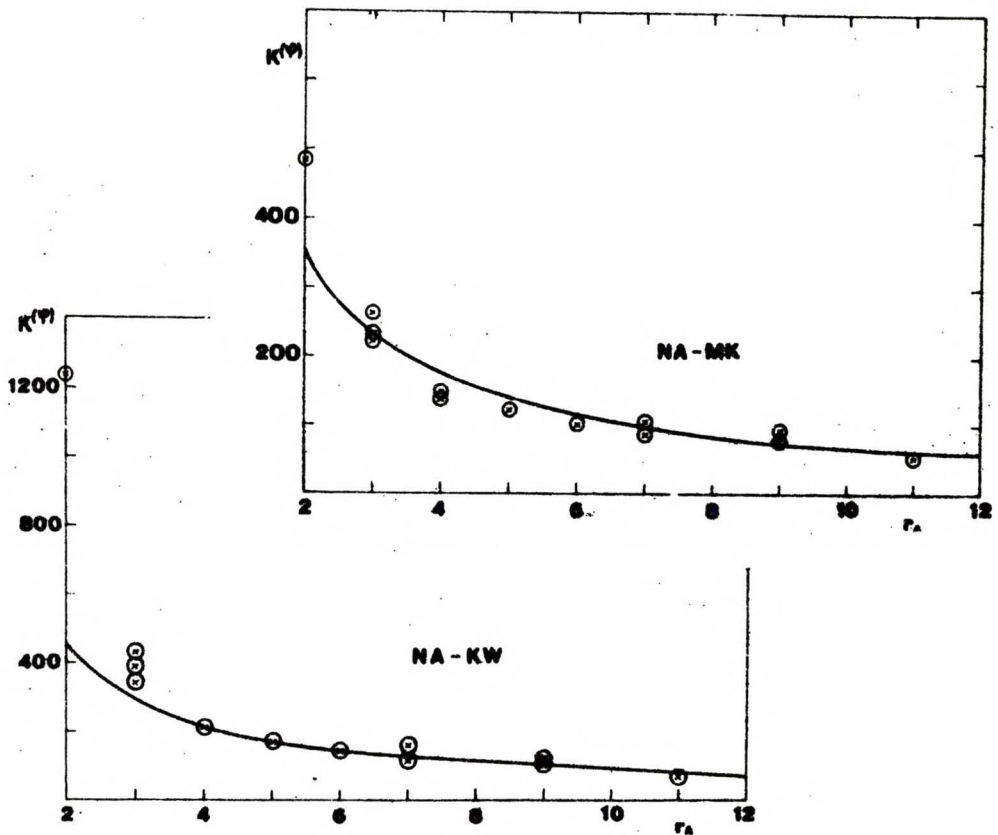
gdzie: k - jest stałą dla całej serii homologicznej.

Stale asocjacji $K_{P_A}^{\varphi} /$ alkoholi o n_A segmentach jest dla przedstawionych tu modeli wprost proporcjonalny do termodynamicznej stałej asocjacji: $K^{\varphi} / = c \cdot K$.

Dla sprawdzenia podanej powyżej zależności, obliczone stałe asocjacji $K^{\varphi} /$ używając modeli NA-MK i NA-KW w $t = 45^{\circ}C$ dla alkoholi od metanola do n-oktanolu. Do obliczeń wykorzystano dane podane entalpii K^{\ominus} układów alkoholi z n-alkanami w całym zakresie stężeń oraz znalezione uprzednio wartości standardowej entalpii wiązania wodorowego, odpowiednio $\Delta h_{MK}^{\ominus} = -30$ kJ/mol dla modelu NA-MK i $\Delta h_{KW}^{\ominus} = -42$ kJ/mol dla modelu NA-KW, blisko oznakowanym poprzednio referowaną metodą /tab. 5.2. - II/.

Kontrolę dopasowania parametrów stanowi odchylenie standardowe δ_d . Obliczone stałe asocjacji $K^{\varphi} /$ zostały zestawione w tabeli poniżej. Na rys. 1 przedstawiono stałe asocjacji w zależności od ilości segmentów n-alkohola.

Podana powyżej zależność teoretyczna została przedstawiona na wykresach linią ciągłą, odwzorującą zupełnie dobrze obliczone



Rys. 5.4.5.-1. Porównanie obliczeń stałych asocjacji $K^{(\varphi)}$ dla serii roztworów n-alkoholi z n-heksanem i n-heptanem w $t=45^{\circ}\text{C}$ (punkty) z krzywą wyrażającą odwrotną proporcjonalność stałej asocjacji względem długości cząsteczki alkoholu r_A .

wielkości stałych asocjacji. Średnie wartości stałych szeregu homologicznego alkoholi znalezione dla każdego z modeli wynosiły w $t=45^{\circ}\text{C}$: $k_{\text{NA-MK}} = 700$ dla modelu NA-MK i $k_{\text{NA-KW}} = 900$ dla modelu NA-KW.

Jedynymi obliczeniami obejmującymi trzy składniki serii homologicznej n-alkoholi wykonali Renon i Prausnitz /50/ /poprawione wartości podali w erracie/, znajdując dla stałej k^{φ} wartości równe w $t = 50^{\circ}\text{C}$ dla metanolu 450, dla etanolu 190 a dla n-propanolu 90, przyjmując wartość średnią standardowej entalpii wiązania wodorowego równą $\Delta k^{\circ} = -6$ kcal/mol / ~ 25 kJ/mol/. Potwierdzają one w zasadzie zaobserwowaną tendencję zmian wartości stałych w serii.

Na marginesie wspomnę, że obliczenia tego typu z danych nadmiaru entalpii wykonane przeze mnie dla modeli roztworów sternalnie zasocjowanych /a więc bez uwzględnienia udziału oddziaływań residualnych/ odtworzyły nawet w przybliżeniu tę zależność, oczywiście z dużo niższymi wartościami stałych asocjacji. Wyniki tych obliczeń nie mogły być jednak konsyistentne z danymi nadmiaru swobodnej entalpii, jak to podkreślono poprzednio / § 5.1.1./ w odróżnieniu od tu prezentowanych.

6. Część eksperymentalna: Pomiary równowag ciecia para w układach dwuskładnikowych tworzonych przez alkohol n-amyłowy z szeregiem n-alkanów

Wyznaczenie nadmiarowej entalpii w serii układów dwuskładnikowych tworzonych przez alkohol n-amyłowy z szeregiem n-alkanów, było konieczne dla sprawdzenia stosowności modeli przedstawionych w poprzedniej części.

Wykonanie pomiarów równowag ciecia para zostało podyktowane tym, że brak było danych doświadczalnych dla serii układów tworzonych przez alkohol o dłuższej łańcuchowości, jakim jest alkohol n-amyłowy, z szeregiem n-alkanów. Dostępne dane albo były mierzone w różnych temperaturach, co wymagało przeliczeń, albo wykonane były w różnych laboratoriach na różnych aparatach.

Pomiary równowag ciecia-para wykonano w dwu temperaturach: 90,12^oC i 100,17^oC dla dodatkowej kontroli dokładności pomiaru, ponieważ test konsekwencji nie mógł być tu zastosowany.

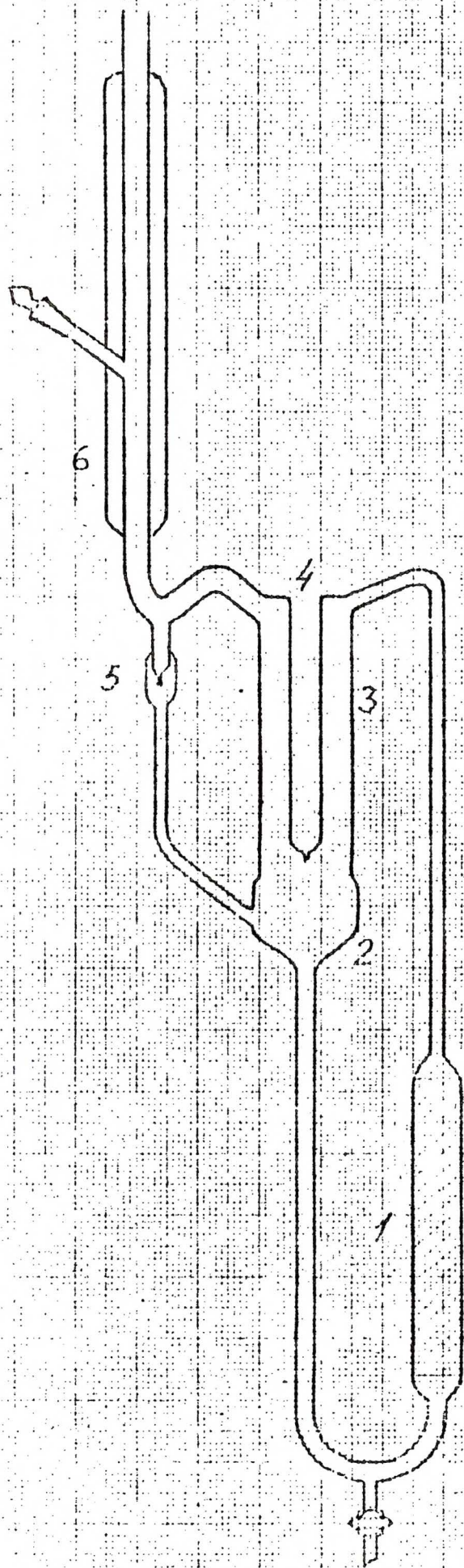
Wyznaczono prężności pary w następujących układach:

- I. alkohol n-amyłowy + n-heptan
- II. "- "- + n-oktan
- III. "- "- + n-dekan

Aparat pomiarowy

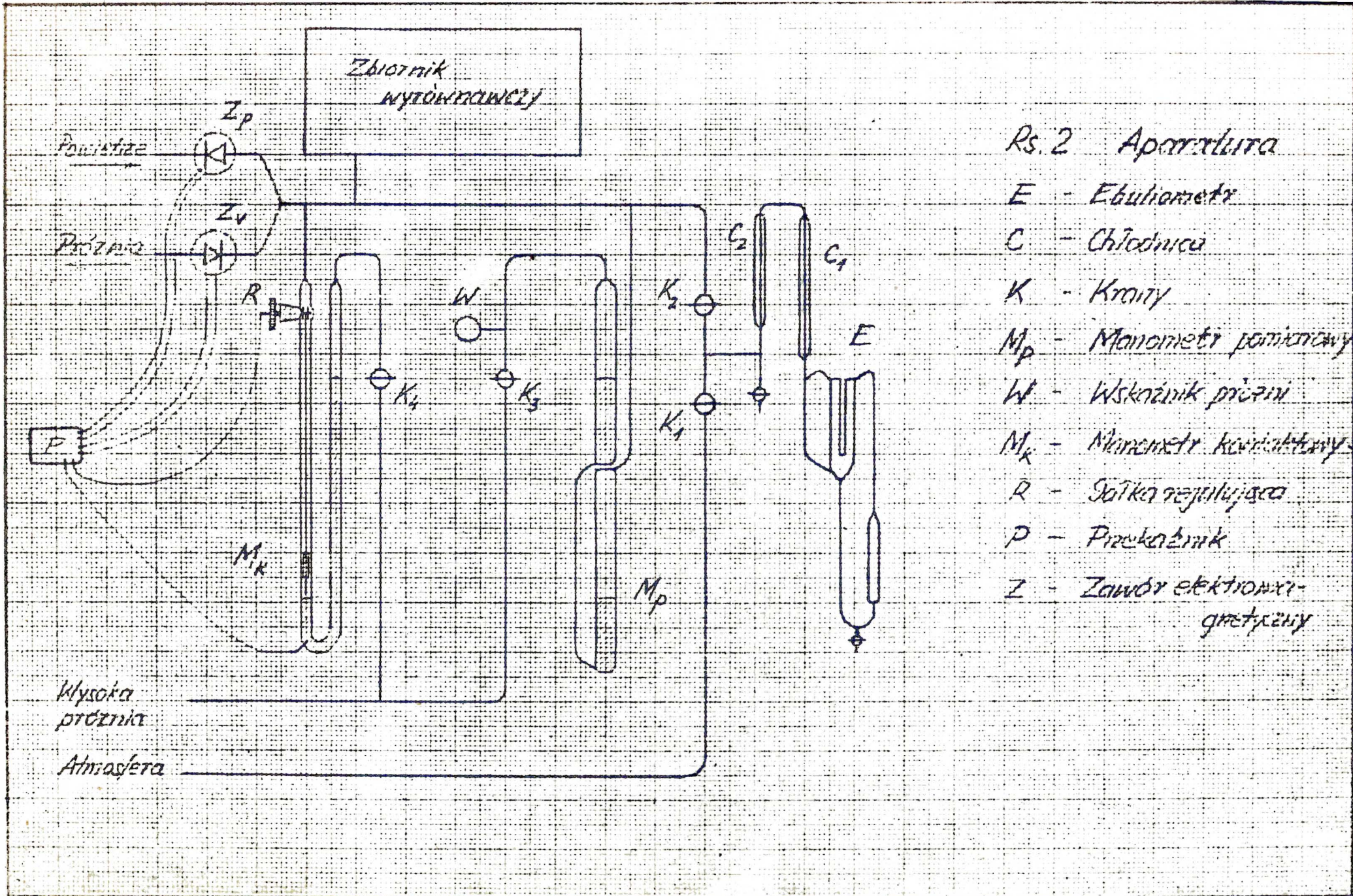
Do pomiaru prężności par użyto modyfikowanego ebulliometru Świętopeławskiego, rys.1. Działanie i testowanie opisane zostało w pracy Świętopeławskiego, Zięberaka i Brzostowskiego¹⁹⁰¹. Aparat umożliwiał pomiary ciśnienia w zakresie 50 - 750 mm Hg.

- a/ manostat: stałość ciśnienia została uzyskana przy zastosowaniu dwu zaworów elektromagnetycznych, sterowanych manometrem kontrolnym za pomocą przekaźnika.
- b/ pomiar ciśnienia: Ciśnienie mierzone na manometrze rtęciowym przy pomocy katotometru z dokładnością $\pm 0,05$ mm Hg.



Ris 1. Ebulliosmetr
Świetosławskiego

- 1) Szklany kocioł
- 2) Zbiornik cieczy
- 3) Komora termometryczna
- 4) Gaźnica skraplająca
- 5) Dźwignia dopływu
- 6) Chłodnica



- Rs. 2 Aparatura*
- E - Ebulliometr*
 - C - Chłodnica*
 - K - Kłopy*
 - M_p - Manometr pomiarowy*
 - W - Wskaźnik próżni*
 - M_k - Manometr kwarcowy*
 - R - Ścianka regulująca*
 - P - Przekładnik*
 - Z - Zawór elektromagnetyczny*

c/ pomiar temperatury: temperaturę mierzono z dokładnością $0,02^{\circ}\text{C}$ na termometrze typu Anshlitz.

Sprawdzenie działania aparatu i stosowanej metodyki wykonano badając układ aceton-woda o dużej różnicy lotności względnej i charakteryzujący się dodatnio ujemnym kształtem krzywej nadmiaru entalpii ^{191/}. Z pomiarów w kilku temperaturach całkowitej prężności pary i składu fazy ciekłej, obliczone nadmiary swobodnej entalpii posłużyły do oszacowania nadmiaru entalpii, zgodnego z odzwierciedlającym ^{zarówno} kształtem eksperymentalnie zmierzonych nadmiarów entalpii, jak i uzyskanych wartości liczbowych.

Metodyka pomiaru

Przygotowaną mieszaninę /skład oznaczono wagowo/ napełniano ebullionetr, zapewniając dostęp do atmosfery, łączono kranem z częścią następującą aparatury. Ciśnienie kontaktowe regulowano ciśnieniem tak, aby odpowiadało wymaganej temperaturze pomiaru.

Po ustaleniu temperatury, w 0,5 godz. odczytywano wartość ciśnienia a następnie powtarzano odczyt kilkakrotnie.

Po wykonaniu pomiaru w dwu temperaturach /dla określonego składu/, ebullionetr przemywano acetonem, suszono i napełniano nową mieszaniną.

Odczynniki

Alkohol n-amylovny f-ny UOB, klasy cz.d.a., suszony był siarczanem wapnia i dwukrotnie destylowany.

Węglowodory f-ny Reochin, oczyszczane konwencjonalnymi metodami. Stopnie czystości oznaczone chromatograficznie podane w tabeli I.

Obliczenia danych

Nadmiary swobodnej entalpii liczone były metodą Barkera ^{193/} z ogólnej prężności pary. Drugie współczynniki wirialne dla heptanu

i oktani zaczerpnięte z literatury ¹⁹²¹. Wartości współczynników wirialnych dla alkoholu n-amylowego i dekanu otrzymano z ekstrapolacji danych dla niższych homologów, w zależności od ilości atomów węgla w cząsteczce. Wartości drugich współczynników wirialnych B_{11} i objętości molowych V_1^0 zestawiono w tabeli I poniżej.

Tabela I

Nr	Składnik	t=90, 12°C		t=100, 17°C		czyst. % GLO
		B_{11} cm ³ ·mol ⁻¹	V_1^0	B_{11} cm ³ ·mol ⁻¹	V_1^0	
1	n-pentanol	2070	114	1770	120	99,8
2	n-heptan	1624	151	1500	153	99,8
3	n-oktan	2280	175	2100	178	99,6
4	n-dekan	3800	210	2500	213	99,3

Prężność par czystych składników zmierzono eksperymentalnie oraz temperatury wrzenia czystych składników zestawiono w tabeli II.

Tabela II

Składnik	Poi/malg		exp t _g °C	lit t _g °C	lit.
	t=90, 12°C	t=100, 17°C			
Alkohol amy- lowy	115,77	182,40	138,07	138,00	169/
n-heptan	591,75	805,16	98,51	98,427	- "
n-oktan	252,21	353,35	125,67	125,67	- "
n-dekan	47,87	72,51	174,100	174,123	- "

Parametry wzoru korelacyjnego typu Redlicha-Kistera dla nadmiarowej entalpii, danego w postaci:

$$g^E/RT = x_1 x_2 \left\{ A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 \right\}$$

podano przy każdej z tabel zawierających dane eksperymentalne i obliczone dla danego układu.

Wyniki

I. Układ alkohol n-amylowy_{1/1} + n-heptan_{2/2} badano izotermicznie w temperaturze 90,12 i 100,17°C. Układ ten tworzy zecotrop prawie styczny. Prężność par, skład fazy ciekłej, współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej entalpii w cal/mol podano w tabeli II.

II. Układ alkohol n-amylowy_{1/1} + n-oktan_{2/2} badano w warunkach izotermicznych w temperaturze 90,12 i 100,17°C. Układ ten tworzy w obu temperaturach azetrop dodatni. Prężność par, skład fazy ciekłej, współczynniki aktywności i nadmiar swobodnej entalpii /w cal/mol/ podano w tabeli IV.

III. Układ alkohol n-amylowy_{1/1} + n-dekan_{2/2} badano w warunkach izotermicznych w temperaturze 90,12 i 100,17°C. Układ ten tworzy w obu temperaturach azetrop dodatni. Prężność par, skład fazy ciekłej, współczynniki aktywności oraz nadmiar swobodnej entalpii /w cal/mol/ zestawiono w tabeli V.

Konsystencję badanych układów sprawdzono porównując nadmiary entalpii oszacowane z danych nadmiarów swobodnej entalpii w dwu temperaturach z uzyskanymi z ekstrapolacji danych nadmiaru entalpii układu alkohol n-amylowy + n-heksan przy pomocy parametrów roztworu zasacowanego dla modelu roztworu nieaternialnie zasacowanego typu Mecke-Komptera /patrz pkt 5.4.5/.

Obliczone wartości h^E z danych nadmiaru swobodnej entalpii i oszacowane modelowo dla badanych układów, są zgodne w granicach od 30 do 10%, odpowiednio dla układu alkoholu amylowego z n-heptanem i n-oktanem i n-dekanem, co stanowi wynik raczej zadowalający.

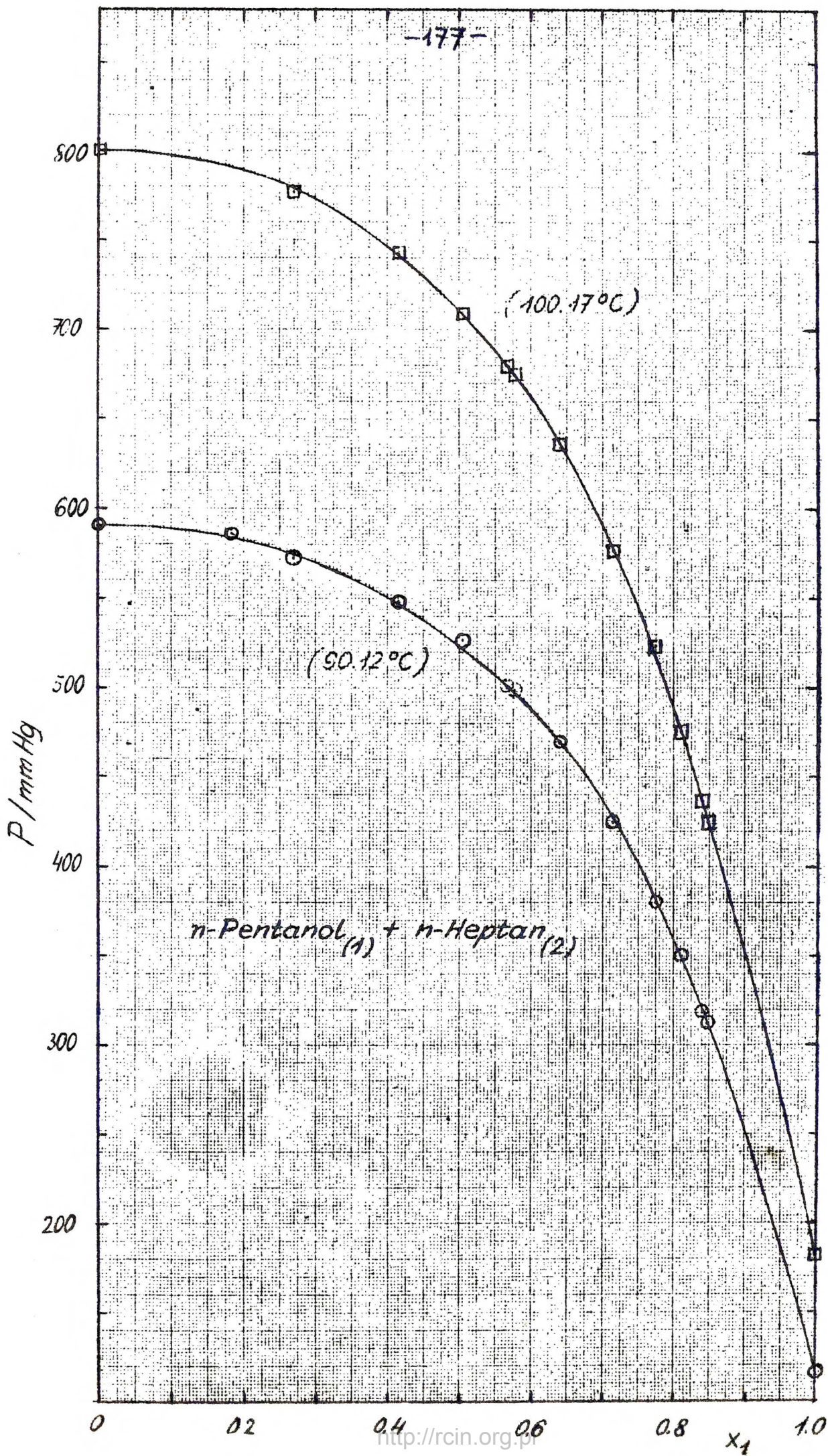


Tabela III

Alkohol amyłowy + n-heptan w t = 90.12 °C

A		B		C		D	
.13489E 1		-.34313E 0		.14441E 0		.00000E 0	
X1	Y1	X2	P	DELTA ²	GAM1	GAM2	GEX
.0000	.0000	1.0000	591.750	.000	6.280	1.000	.000
.1833	.0990	.9010	522.842	-3.238	2.600	1.087	175.623
.2719	.1132	.8868	572.150	-3.430	1.969	1.179	219.576
.4160	.1325	.8675	548.556	1.995	1.448	1.382	247.559
.5051	.1480	.8520	525.199	3.183	1.278	1.536	242.956
.5669	.1621	.8379	503.032	2.732	1.198	1.656	231.570
.5767	.1647	.8353	499.123	-.407	1.187	1.676	229.201
.6398	.1812	.8159	468.331	-.809	1.128	1.814	210.483
.7140	.2153	.7841	425.150	-2.430	1.078	1.995	181.236
.7755	.2540	.7460	379.946	-4.404	1.047	2.169	151.399
.8103	.2833	.7167	350.230	.173	1.034	2.279	132.328
.8412	.3166	.6834	321.195	2.115	1.024	2.387	114.074
.8475	.3243	.6755	314.928	2.733	1.022	2.410	110.199
.0000	1.0000	.0000	115.770	.000	1.000	3.162	.000

Alkohol amyłowy + n-heptan w t = 100.17 °C

A		B		C		D	
.12542E 1		-.33332E 0		.91958E-1		.00000E 0	
X1	Y1	Y2	P	DELTA ²	GAM1	GAM2	GEX
.0000	.0000	1.0000	803.180	.000	5.363	1.000	.000
.2719	.1263	.8735	776.797	-3.623	1.888	1.162	209.348
.4160	.1503	.8492	742.962	.712	1.411	1.351	256.612
.5051	.1683	.8307	710.971	2.591	1.252	1.496	231.964
.5669	.1853	.8142	681.101	1.231	1.175	1.608	220.629
.5767	.1883	.8112	675.703	.313	1.165	1.627	218.275
.6393	.2113	.7885	635.598	-.902	1.110	1.753	199.727
.7140	.2486	.7514	575.883	-1.737	1.065	1.915	170.945
.7755	.2923	.7071	515.048	-3.432	1.038	2.061	141.879
.8103	.3263	.6732	475.390	-.020	1.027	2.150	123.475
.8412	.3660	.6350	437.010	.310	1.018	2.234	105.997
.8475	.3740	.6260	428.700	3.070	1.017	2.251	102.304
.0000	1.0000	.0000	182.400	.000	1.000	2.753	.000

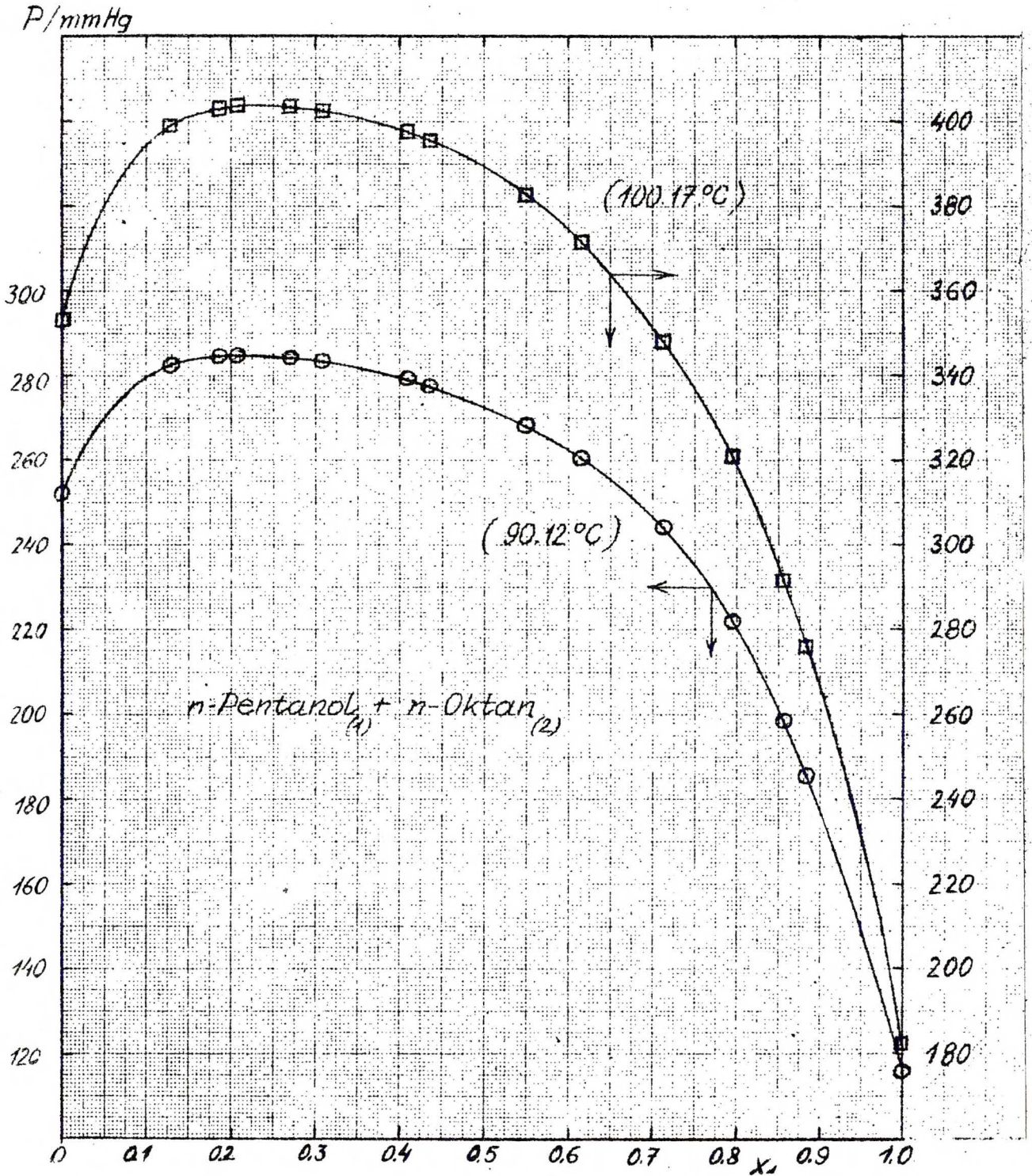


Tabela IV

Alkohol amyłowy + n-oktan w t = 90.12 °C

A		B		C		D	
.14575E 1		-.20731E		.13692E		.00000E 0	
X1	Y1	Y2	P	DELTA ²	GAM1	GAM2	GEX
.0000	.0000	1.0000	252.210	.000	6.552	1.000	.000
.1305	.1943	.7155	252.003	-.517	3.339	1.045	142.757
.1871	.2111	.7839	284.040	-.610	2.723	1.089	185.420
.2063	.2173	.7822	284.243	-.477	2.544	1.107	197.847
.2717	.2303	.7643	273.922	-.138	2.099	1.178	230.639
.3086	.2473	.7567	283.268	-.332	1.838	1.225	244.083
.4108	.2643	.7352	275.773	.483	1.533	1.380	263.777
.4352	.2703	.7237	275.497	.917	1.471	1.423	264.993
.5505	.3022	.6973	265.275	1.093	1.258	1.655	254.650
.6152	.3253	.6737	241.067	.537	1.179	1.811	238.201
.7130	.3757	.6233	243.034	-1.216	1.095	2.095	200.112
.7946	.4473	.5592	291.094	-.836	1.049	2.335	156.697
.8565	.5150	.4850	198.759	.003	1.024	2.679	116.772
.8841	.5403	.4394	186.735	1.063	1.016	2.823	96.995
.0000	1.0000	.0000	115.770	.000	1.000	3.670	.000

Alkohol amyłowy + n-oktan w t = 100.17 °C

A		B		C		D	
.13724E 1		-.34527E 0		.15793E 0		.00000E 0	
X1	Y1	Y2	P	DELTA ²	GAM1	GAM2	GEX
.0000	.0000	1.0000	353.350	.000	5.983	1.000	.000
.1305	.1926	.7074	398.822	-.438	3.171	1.043	139.094
.1871	.2224	.7776	402.661	-.049	2.578	1.085	180.516
.2063	.2303	.7697	403.226	-.274	2.418	1.102	192.579
.2717	.2513	.7487	403.379	-.131	2.009	1.168	224.445
.3086	.2616	.7384	402.613	.253	1.938	1.211	237.562
.4108	.2899	.7111	397.801	.271	1.507	1.353	257.126
.4352	.2953	.7042	355.993	.343	1.450	1.391	258.476
.5505	.3341	.6659	383.077	.297	1.254	1.601	249.509
.6152	.3615	.6385	371.968	-.021	1.180	1.744	234.246
.7130	.4151	.5842	348.312	.012	1.099	2.007	198.191
.7945	.4812	.5188	320.326	-.824	1.052	2.296	156.395
.8565	.5542	.4458	291.799	.223	1.026	2.581	117.250
.8841	.5881	.4019	276.392	.363	1.017	2.733	97.690
.0000	1.0000	.0000	182.400	.000	1.000	3.641	.000

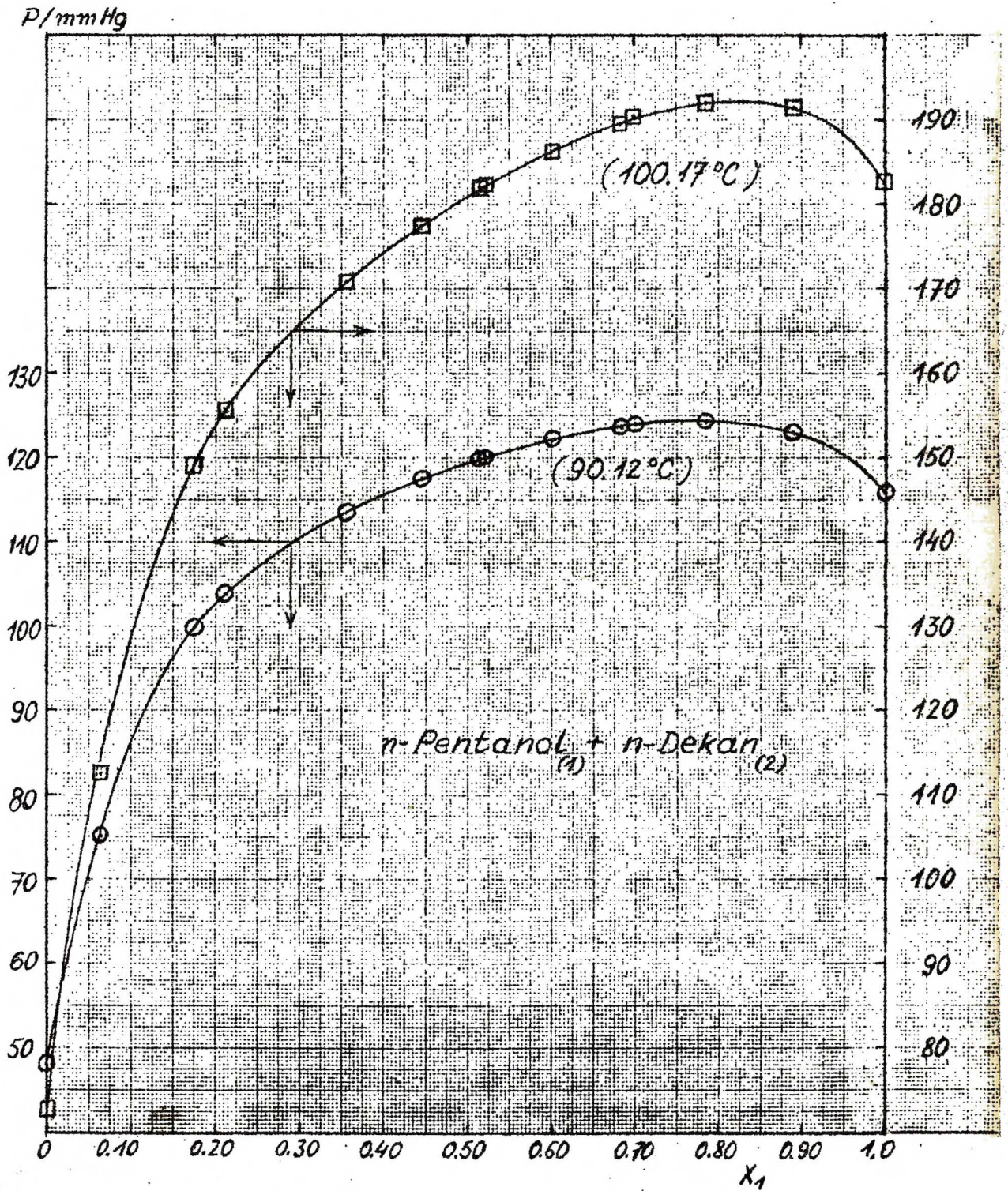


Tabela V

Alkohol amylowy + n - dekan w t = 90.12°C

A .15074E 1		B -.40462E-1		C .12261E		D .00000E 0	
X1	Y1	Y2	P	DELTAP	GAM1	GAM2	GEX
.0000	.0000	1.0000	47.970	.000	5.315	1.000	.000
.0657	.4034	.5966	76.020	.920	4.048	1.009	72.453
.1744	.5726	.4274	98.934	-.936	2.810	1.060	164.824
.2112	.5990	.4010	103.336	-.594	2.535	1.086	189.015
.3561	.6611	.7389	113.724	1.614	1.824	1.236	253.120
.4458	.6865	.7134	117.487	-.063	1.563	1.371	269.887
.5159	.7043	.2952	119.714	-.076	1.412	1.506	271.560
.5204	.7059	.7941	119.841	-.019	1.404	1.516	271.331
.6021	.7215	.2724	121.869	-.251	1.271	1.720	260.156
.6833	.7647	.2423	123.360	-.240	1.171	1.994	235.740
.7030	.7583	.2417	123.636	-.304	1.151	2.074	227.772
.7845	.7806	.2094	124.292	-.048	1.021	2.489	186.002
.8916	.8572	.1423	123.103	.211	1.022	3.343	108.208
.0000	1.0000	1.0000	115.772	.000	1.000	4.902	.000

Alkohol amylowy + n - dekan w t = 100.17°C

A .14283E 1		B -.34970E-1		C .11032E 0		D .00000E 0	
X1	Y1	Y2	P	DELTAP	GAM1	GAM2	GEX
.0000	.0000	1.0000	72.510	.000	4.829	1.000	.000
.0657	.3941	.6059	113.288	.743	3.747	1.009	70.263
.1744	.5627	.4303	148.252	-1.058	2.662	1.056	160.106
.2112	.5980	.4020	155.289	-.191	2.416	1.081	183.697
.3561	.6653	.7341	172.586	1.753	1.771	1.221	246.401
.4458	.6979	.7061	179.097	-.503	1.529	1.347	262.910
.5159	.7133	.2862	183.019	-.471	1.388	1.473	264.639
.5204	.7150	.2850	183.249	-.731	1.390	1.482	264.421
.6021	.7393	.2617	186.864	.664	1.256	1.673	253.587
.6833	.7633	.2362	189.670	.100	1.162	1.925	229.787
.7030	.7706	.2294	190.218	.153	1.142	1.998	222.013
.7845	.8037	.1963	191.805	-.135	1.076	2.376	181.250
.8916	.8600	.1310	191.091	-.179	1.020	3.141	105.372
.0000	1.0000	1.0000	182.400	.000	1.000	4.503	.000

7. Zestawienie najważniejszych rezultatów i wnioski.

Na podstawie przeglądu literatury dotyczącej zastosowania modeli roztworów atermalnie- i nieatermalnie zasacjowanych do przewidywania własności termodynamicznych roztworów n-alkoholi jak i n-amin w rozpuszczalniku obojętnym, stwierdzone, że układy te nie były badane w seriach homologicznych roztworów dwuskładnikowych tak typu /A,H_i/ jak i typu /H,A_i/ przy pomocy modeli tej klasy. Ponadto, zastosowania tego typu modeli do badania temperaturowych zależności termodynamicznych funkcji nadmiarowych nie były ani zbyt poprawne ani konsekwentne.

Dobór układów był raczej przypadkowy, poszczególne własności były badane na ogół w oderwaniu od innych, bez prób ujęcia całościowego, syntetycznego i powiązania z konsekwencjami wynikającymi ze stosowanych modeli. Ponadto modele te obarczone były a-lbo błędami we wzorach albo zbyt dużymi uproszczeniami, nieodpowiednimi do przedmiotu badań.

Dlatego pracę nad zastosowaniem modeli do ekstrapolacji danych nadmiarowych funkcji termodynamicznych rozpoczęto od analizy modeli i ich porównania:

- 1.1/ przedyskutowano założenia tkwiące u podstaw obu modeli udziału chemicznego: modelu roztworu atermalnie zasacjowanego typu Mecke-Kempera /AA-MK/ i typu Kretschmera-Wiebe /AA-KW/.
- 1.2/ Wyprowadzono szereg wzorów na termodynamiczne funkcje nadmiarowe reprezentowane przez te modele jak wzory: na nadmiar swobodnej entalpii g^E , współczynniki aktywności, nadmiar entalpii k^E , nadmiar entropii S^E i nadmiar pojemności cieplnej C_p^E .

Po raz pierwszy w tej pracy wyprowadzono wzory na

- nadmiary pojemności cieplnej dla obu modeli
- cząstkowe molowe nadmiary wyżej wymienionych funkcji termodynamicznych w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim,
- graniczne wartości wyżej wymienionych własności^{nadmiarowych} dla stałych asocjacji $K^{(\varphi)} \rightarrow \infty$ oraz dla parametru wielkości cząsteczek $r \rightarrow \infty$.

1.3/ Przeanalizowano modelowe wzory jako funkcje parametrów roztworu: stałych asocjacji i parametru wielkości cząsteczek r oraz w zależności od nominalnego składu roztworu.

2. Ze względu na praktyczny cel przedstawionej tu pracy istotną rolę odgrywało porównanie własności reprezentowanych przez modele z danymi eksperymentalnymi, sposób oszacowania parametrów, wybór przedmiotu badań.

2.1a/ Podano metodę oszacowania parametrów udziału oddziaływań residualnych do nadmiaru entalpii, entropii i swobodnej entalpii opartą na ogólnych własnościach prezentowanej klasy modeli roztworów nieaternalnie zasocjowanych, tworzonych przez składnik samosocjujący i rozpuszczalnik obojętny. Metoda ta jest niezależna od sposobu korelacji kolejnych stałych asocjacji.

2.1b/ Podano metodę oszacowania stałych asocjacji w oparciu o dane udziału chemicznego nadmiaru swobodnej entalpii oraz standardowej entalpii wiązania wodorowego wykorzystując udział chemiczny do nadmiaru entalpii.

2.2/ Porównano oba modele roztworów w zastosowaniu do ekstrapolowania danych eksperymentalnych jako funkcji temperatury i składu

- wykazano, że model AA-MK może przewidywać dużo większe asymetrie krzywych nadmiaru entalpii h^E niż model AA-KW i stąd jest bardziej odpowiedni dla badanych układów

alkoholi,

- stwierdzone, że model AA-MK przewiduje lepiej w porównaniu z modelem AA-KH wartości cząstkowych molowych nadmiarów entalpii w rozcieńczeniu nieskończonym. Również standardowa entalpia wiązania wodorowego obliczona dla modelu AA-MK jest bliższa do uzyskanej innymi metodami, podczas gdy model AA-KH przewiduje wartości zbyt wysokie,
- ciekawym rezultatem jest potwierdzenie istnienia maksimum na krzywej nadmiaru swobodnej entalpii jako funkcji temperatury,
- potwierdzone na podstawie modeli możliwość inwersji wartości C_p^E z dodatnich na ujemne przy zmianie temperatury dla układów słabo zasaczkowanych smia w rozpuszczalniku obojętnym,
- przewiduje się wzrost wartości bezwzględnej w minimum oraz rozszerzenie się zakresu ujemnych wartości C_p^E wraz ze wzrostem temperatury, nie badany dotąd eksperymentalnie.

2.3/ Porównano i zbadano możliwości zastosowania modeli roztworów nieaternalnie zasaczkowanych do przewidywania danych eksperymentalnych funkcji nadmiarowych w seriach homologicznych roztworów.

2.3a/ Serie roztworów typu /A,ii/,

- stwierdzone, że przedstawione modele poprawnie przewidują wartości funkcji nadmiarowych układów bliskich w serii. Natomiast dalsza ekstrapolacja dla nadmiaru entalpii i na dmiaru pojemności cieplnej C_p^E prowadzi do wartości wyższych od danych eksperymentalnych, niemniej cennych z punktu widzenia przybliżonej oceny wielkości efektu.
- Jednym z ciekawych rezultatów uzyskanych na podstawie badania modelowych zmian nadmiaru pojemności cieplnej,

a który został potwierdzony eksperymentalnie, było wykrycie zmian wartości minimum na krzywej C_p^E w zależności od zmian długości cząsteczki n-alkanu.

- Wykonano również, na podstawie modeli roztworów atermalnie zasocjowanych ^(można wytłumaczyć) fakt niezwykle wysokiej wartości pochodnej temperaturowej C_p^E w układach n-propanolu z n-heksadekanem w porównaniu z wartością tej pochodnej dla układu z n-heptanem.
- Modele przewidują istnienie płaskiego maksimum na krzywej nadmiaru swobodnej entalpii g^E w zależności od parametru wielkości cząsteczek r.

2.3b/ Serie roztworów typu /A₁,H/.

- Stwierdzono, że obliczone stałe asocjacji K^{ϕ} wyrażone w ułamkach objętościowych maleją, w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnie do długości cząsteczki alkoholu. Stwarza to możliwości korelacji i ekstrapolacji danych eksperymentalnych w tej serii roztworów.

3/ Podsumowanie.

W podsumowaniu trzeba ocenić przydatność przedsta wionych modeli roztworów do korelowania i przewidywania danych nadmiarowych funkcji termodynamicznych, które objęte były zakresem tej pracy, jak również nakreślić krótko perspektywy dalszego wykorzystania tego typu modeli roztworów.

Ocena odtwarzalności danych eksperymentalnych, jako funkcji składu i temperatury wypadła pozytywnie, modele tego typu są szczególnie przydatne do ekstrapolowania danych eksperymentalnych w szerokich zakresach temperatur trudno dostępnych pomiarom. Modele te wymagają dużo ² niższej liczby parametrów niż w przypadku sterowania funkcji typu wielomianów algebraicznych, jak

Redlicha-Kistera, Van-Laara czy Wilsona przy jednoczesnej
możliwości oszacowań ilościowych w ekstremalnie wysokich
temperaturach. Metody np. typu Pan Nessa wymagają dużej
parametrów i to dla każdego składu z osobna ale jednocześnie
nie pozwalają na dalszą ekstrapolację poza zakres mierzony.
Drugą sprawą jest ograniczenie modelowych wzorów raczej do
określonej klasy mieszanin dla której zostały wyprowadzone,
wobec uniwersalności metod typu wymienionego wyżej.

Stwierdzono również, że obszar wysokich rozcieńczeń /po-
niżej 0,01 ułamek molowego alkoholu jest w przypadku nadmiarów
pojemności cieplnej jedynie jakościowo reprezentowany przez
modele i nie może być opisany za pomocą parametrów oznakowanych
dla całego zakresu stężeń.

W seriach roztworów typu /A,B/ stwierdzono, że modele
przeoceniają efekt wielkości cząsteczek, przewidując zbyt wysokie
wartości nadmiaru entalpii i nadmiaru pojemności cieplnej.

Właśnie w przypadku ekstrapolacji do układów dalekich w serii
konieczne było by wprowadzenie "efektywnych" wartości parame-
trów jeśli chcielibysmy przy zastosowaniu tych samych modeli
znaleźć dokładniejsze a nie ilościowe wyniki obliczeń.

Badania modeli w wystarczająco długich seriach, komplikował fakt
braku odpowiednich danych, w szczególności danych nadmiaru swo-
bodnej entalpii, gdzie np. musiano korzystać nawet z niesbyt pew-
nych literaturowych danych eksperymentalnych.

Dla uzupełnienia danych nadmiaru swobodnej entalpii alkoholu
o dłuższej cząsteczce, wykonane ^{pomiary} równowag ciecz-para w serii
układów dwuskładnikowych tworzonych przez alkohol n-amyłowy
z n-heptanem, n-oktanem i n-dekanem. Obliczenia nadmiaru swobodnej
entalpii potwierdziły zaiany wykonywane przez modele w tej serii

roztworów. Wykonana seria pomiarów ograniczona jednak była niestety ze względu na możliwości zastosowanej aparatury pomiarowej.

Uzyskane rezultaty, szczególnie dla zmian temperaturowych termodynamicznych funkcji nadmiarowych pozwalają na rozpoczęcie prac nad zastosowaniem modeli do korelacji równowag ciecz-para, do przewidywania przesunięcia składu azeotropu z temperaturą czy zmian lotności względnej. Również interesujące będzie zastosowanie ^{temawianego typu} modeli roztworów do badań krytycznego punktu ^{rozpuszczalności} w seriach utworów, co może dostarczyć \rightleftharpoons pewnych wskazówek dla dalszych teoretycznych badań modelowych.

SPIS LITERATURY

- 1 I. Prigogins, R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, 1954.
- 2 J.K. Praunits, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, 1969
- 3 J. Stecki, Rostwory zasocjowane, w t.II *Termodynamiki roztworów ciekłych w stanie równowagi*, wyd. PAN, Warszawa, 1961.
- 4 G. Pimentel, A.L. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, San Francisco, 1960.
- 5a H. Buchowski, R. Lewandowski, *Multimeryzacja kwasów karboksylowych*, Ref. na: *Ogólnopolskim Seminarium Dotyczącym Wiązania Wodorowego*, Karpacz, czerwiec 1967.
- 5b H. Buchowski, R. Lewandowski, *J.Chim. Physique*, 64 /1967/, 1545
- 6 T. Krupkowski, *Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.sci.chim.*, 19 /1971/ 461.
- 7 C.S. Springer, S.W. Meek, *J.Phys. Chem.*, 70 /1966/, 481
- 8 N.D. Coggeshall, E.L. Sailer, *ibid.Chem.Soc.*, 69 /1947/, 1620
- 9 N.D. Coggeshall, *ibid.*, 73 /1951/, 5414.
- 10 J.R. Lacher, J.J. Mc Kinley, J.D. Park, *J.Am.Chem.Soc.*, 70 /1948/, 2598.
- 11 K.W. Korem, D.H. Travers, *Trans.Faraday Soc.*, 61 /1965/, 230
- 12 M.L. Mc Glashan, R.P. Rastogi, *ibid.*, 54 /1958/, 496.
- 13 E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford 1953.
- 14 H. Kohiaian, *Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.sci.chim.*, 16 /1966/, 165.
- 15 J. Jeans, *Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, Cambridge Univ.Press, New York 1940.
- 16 F.Dolezalek, *Z. Physik. Chem.*, 64 /1908/, 727.

- 17 E.N. Lassetre, J.Am.Chem.Soc., 59 /1937/, 1383.
E.N. Lassetre, Chem.Revs., 20 /1937/, 259.
- 18 K.H. Mayer, A. Van der Wyk, Helv.Chim.Acta, 27 /1944/, 845
- 19 M.L. Huggins, J.Phys.Chem., 2 /1941/, 440.
M.L. Huggins, Ann.N.Y.Acad.Sci., 43 /1942/, 9
- 20 P.J. Flory, J.Chem.Phys., 12 /1944/, 425
- 21 P.J. Flory, *ibid.*, 14 /1946/, 49
- 22 A.V. Tobolsky, P.J. Blats, *ibid.*, 13 /1945/, 379.
- 23 H. Dunken, Z.physik.Chem., B 45 /1940/, 201.
- 24 J. Bjerrum, Kemisk, 24 /1943/, 21.
- 25 N.E. White, M. Kilpatrick, J.Phys.Chem., 59 /1955/, 104.
- 26 K.L. Wolf, H. Dunken, K. Merkel, Z.physik.Chem., B 46
/1940/, 287.
- 27 H. Kempter, R. Mecke, Naturwiss., 27 /1939/, 583
H. Kempter, R. Mecke, Z.physik.Chem., B 46 /1940/, 229
- 28 E.G. Hoffmann, *ibid.*, B 53 /1943/, 179
- 29 L. Sarolea-Mathot, Trans.Faraday Soc., 49 /1953/, 8.
- 30a H. Kehiaian, Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.sci.chim., 12 /1964/
497; b) *ibid.*, 12 /1964/, 567
- 31 H. Kehiaian, K.Sosnkowska-Kehian, Trans.Faraday Soc., 62 /1966/, 838
- 32 W.M. Rećko, Nadmiary pojemności cieplnej w układach
ciekłych zasocjowanych jako funkcja temperatury i składu,
Praca doktorska, Inst.Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1969
- 33 H. Wolff, A. Höpfner, Ber.Buns.phys.Chemie, 66 /1962/, 149
- 34 H. Wolff, A. Höpfner, H.M. Höpfner, *ibid.*, 68 /1964/, 410
- 35 H. Wolff, E. Wolff, *ibid.*, 72 /1968/, 98.
- 36 H. Buchowski, H. Jaroniowa, Mixing Properties of Amines
with Hydrocarbons and the Model of Associated Solutions,
IUPAC Conference, September 1969, Warszawa.
- 37 R. Ginell, J.Polymer Sci., 1 /1951/, 413
- 38 R.Ginell, J.Colloid Sci., 3 /1948/, 1

- 39 R. Ginell, J. Shurgan, J.Chem.Phys., 23 /1955/, 964,1356.
- 40 A.V. Tobolsky, A. Eisenberg, J.Am.Chem.Soc. 82 /1960/, 2289.
- 41 A.V. Tobolsky, R.E. Thach, J.Colloid Sci., 17 /1962/, 420.
- 42 I.A. Wiehe, E.B. Bagley, Ind.Eng.Chem.Fundamentals,
6 /1967/, 209
- 43 I.A. Wiehe, Chem.Eng.Sci., 23 /1968/, 1283
- 44 R. Lacmann, Z.physik.Chem.N.F., 23 /1960/, 313
- 45 R. Lacmann, ibid., 23 /1960/, 314.
- 46 R. Lacmann, ibid., 25 /1962/, 86,
- 47 C.B. Kretschmer, R. Wiebe, J.Chem.Phys., 22 /1954/, 1697.
- 48 S.P.C. Hwa, W.T. Ziegler, J.Phys.Chem., 70 /1966/, 2572.
- 49 D. Papousek, Z. Papouskova, L. Pago, Z.phys. Chem.,
211 /1959/, 231.
- 50 H. Renon, J.M. Prausnitz, Chem.Eng.Sci. ,22/1967/, 299,
errata: ibid., 22 /1967/, 891.
- 51 J. Stecki, Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.sci.chim., 7 /1959/,
51.
- 52 H. Kehiaian, A. Treszczanowicz, Bull.Soc.Chim.France,
1969, 1561
- 53 I.A. Wiehe, S. Dorai, C.G. Rader, A. Chandrasekhar,
Chem.Eng.Sci., 26 /1971/, 901.
- 54 F. Kohler, Monatsch.Chemie, 100 /1969/, 1151.
- 55 A. Treszczanowicz, T. Treszczanowicz, "Comparison of the
Methods for Estimating Physical and Chemical Contributions
to Thermodynamic Excess Functions of Non-Athermal Associa-
ted Models of Binary Systems: n-Alcohol+Aliphatic Hydro-
carbon" Third International Conference on Chemical
Thermodynamics, t.III, pg.18, September 1973.
- 56 J.S. Rowlinson, "Liquids and Liquid Mixtures", Butter-
worths Sci.Publ., London 1959.

- 57 A. Treszczanowicz, H. Kehiaian, Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.sci.chim., 15 /1967/, 495.
- 58 A. Treszczanowicz, *ibid.*, 16 /1968/, 71.
- 59 A. Desmyter, Thesis, Bruxelles, 1950.
- 60 A.W. Francis, "Liquid-Liquid Equilibria", Intersci.Publ., New York, 1963
- 61 H. Kehiaian, Bull.Acad.Polon.Sci.,Ser.sci.chim.,14 /1966/ 703.
- 62 J. Stecki, *ibid.*, 9 /1961/, 151.
- 63 H. Kehiaian, "Thermodynamics of Organic Compounds", Chap. 5 in Vol. 10 "Thermochemistry and Thermodynamics in Physical Chemistry Series, Butterworth Publ. London 1972
- 64 H. Mecke, H. Muckel, Naturwis., 31 /1945/, 248.
- 65 I. Brown, W. Fock, P. Smith, J.Chem.Thermod., 1 /1969/ 273.
- 66# R.P. McKinney, G.P. Skinner, L.A.K. Staveley, J.Chem.Soc. 1959, 2415
- 67 Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co 47th Edition, 1966-1967
- 68 F. Vesely, J. Pick, Coll.Czechoslov.Chem.Comm., 24 /1968/, 1792.
- 69 Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds A.P.I.Rez.Troj. 44
- 70 A. Crwell, W.J. Flory, J.Am.Chem.Soc., 89 /1967, 6814
- 71 K. Diaz Pena, D.R. Cheda, "Thermodynamic Properties of n-Alcohol+n-Alcane Systems" First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Warszawa September 1969.
- 72 H.C. Van Ness, C.A. Soczek, N.K. Kochar JChem.Eng.Data 12 /1967/, 346.

- 73 W.B. Kogan, W.M. Fridman, W.W. Kafarov, Ravnovesie mezdru zidkosti i paromⁿ Izdat.Nauka, Moskwa 1966.
- 74 N. Isii, J.Soc.Chem.Ind.Japan, 38 /1935/, 659.
- 75 S.R. Ellis, M.B. Clark, Brit.Chem.Eng., 6 /1961/, 92.
- 76 L.S. Kudriavtseva, M.P. Susarev, Zh.Fiz.Khim., 36 /1963/, 1471.
- 77 L. Boublikova, B.C.-Y. Lu, J.appl.Chem., 19 /1969/, 89.
- 78 H.C. Van Ness, C.A. Soczek, G.L. Peloquin, R.L. Machado, J.Chem.Eng.Data, 12 /1967/, 217.
- 79 C.G. Savini, D.R. Winterhalter, H.C. Van Ness, *ibid.*, 10 /1965/, 168
- 80 M.K. Wóycicka, W.M. Rećko, Bull.Acad.Polon.Sci.,Ser.sci.chim., 20 /1972/, 783
- 81 W.P. Biełousov, A.G. Moraczewski, Tiejłoty Smieszania Żidkostiej, Sprawocznik, Izdat. Chimia, Leningrad 1970.
- 82 A. Treszczanowicz, Bull.Acad.Polon.Sci.,Ser.sci.chim., 18 /1970/, 159.
- 83 T.M. Letcher, Excess Thermodynamic Functions of Mixing: Molecular Interactions in Non-Aqueous Solutions of Some Binary Systems Containing Amines, Thesis, Univ. Natal, Durban, 1967.
- 84 K. Sosnkowska-Kehiaian, private communication.
- 85 W.M. Rećko, Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.sci.chim., 18 /1970/, 297.
- 86 J. Małecki, J. Jadcyn, Pomiary polaryzacji dielektrycznej w rozcieńczonych roztworach alkohali, ref.wyglaszony na Politechnice Warszawskiej, czerwiec 1973.
- 87 W.M. Rećko, Bull.Acad.Polon.Sci.,Ser.sci.chim., 16 /1968/, 553.
- 88 B. Kalinowska, Nadmiary pojemności cieplnej bardzo rozcieńczonych roztworów alkoholi w węglowodorach, Praca dypl., Uniw.Warszawski, 1972.
- 89 B. Kalinowska, M.K. Wóycicka, / w druku /.

- 90 W. Świętosławski, K. Zięborak, W. Brzostowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., Cl III, 2 /1957/, 305.
- 91 T. Treszczanowicz, A. Treszczanowicz, M. Rogalski, praca nieopublikowana.
- 92 J.H. Dymond, E.B. Smith, "The Virial Coefficients of Gases", Oxford 1969.
- 93 J.A. Barker, Australian J. Chem., 6 /1953/, 207.
- 94 R. Ramalho, M. Ruel, J. Chem. Eng. Data, 14 /1969/, 20.
- 95 A.G. Williamson, "An Introduction to Non-Electrolyte Solutions", Edinburgh 1967.
- 96 A. Treszczanowicz, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 18 /1970/, 159.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.111/74



70000000014716