

Mgr Henryk Schell

**BADANIA NAD POTENCJAŁAMI
POWIERZCHNIOWYMI MIESZANYCH
ROZPUSSZCZALNIKÓW**

Praca doktorska

wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej

Uniwersytetu Łódzkiego

pod kierunkiem Prof. dr Bogdana Jakuszeńskiego

Łódź w kwietniu 1970r.

100.

1702



Rps1702

5281140
13.7.

S P I S T R E Ś C I

1. Wprowadzenie wielkości określających potencjał elektryczny fazy.	str 1
2. Napięcie Volty na granicy fazy metal/roztwór elektrolitu.	" 7
3. Solwatacja.	" 10
3.1. Wpływ rozpuszczalnika na potencjał elektrody i udział rozpuszczalnika w tym procesie.	" 14
3.2. Związek pomiędzy solwatacją a potencjałem powierzchniowym roztworu.	" 19
4. Potencjał powierzchniowy fazy ciekłej.	" 22
4.1. Poglądy na wielkość i znak potencjału powierzchniowego wody.	" 22
4.2. Wpływ jonów nieorganicznych na potencjał powierzchniowy wody.	" 28
4.3. Wpływ kwasów nieorganicznych na potencjał powierzchniowy wody.	" 31
4.4. Wpływ substancji organicznych na potencjał powierzchniowy wodnych roztworów elektrolitów.	" 32
4.5. Potencjał powierzchniowy rozpuszczalników niewodnych.	" 41
5. Metoda spływowa pomiaru różnicy potencjałów Volty.	" 46
6. Budowa układu pomiarowego stosowanego w niniejszej pracy.	" 50
6.1. Aparatura szklana.	" 50
6.2. Elektryczna aparatura pomiarowa.	" 51
6.3. Przewody, izolacja, zabezpieczenie układu pomiarowego od wpływu obcych pól elektrycznych.	" 53
6.4. Metodyka pomiarów.	" 54
6.5. Pomiar gęstości roztworów.	" 55
7. Substancje i roztwory stosowane w pracy.	" 56
8. Uzyskane wyniki i ich interpretacja.	" 60
8.1. Wyznaczanie gęstości rozpuszczalników mieszanych	" 60
8.2. Pomiar EMF stosowanego ogniwa Kenrick'a	" 66
8.3. Obliczanie zmian rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jonów.	" 73
8.4. Wyznaczanie różnic potencjałów powierzchniowych $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{M}}^*$ i przesunięcia skali potencjałów.	" 100
8.5. Wpływ udziału rozpuszczalnika na potencjał Galvaniego na granicy fazy metal/roztwór.	" 107
9. Streszczenie.	" 112
1. Literatura.	" 115

1. WPROWADZENIE WIELKOŚCI OKREŚLAJĄCYCH POTENCJAŁ ELEKTRYCZNY FAZY

Fazę nazywamy częścią układu fizycznie jednorodną i ograniczoną wyraźną powierzchnią rozdziału.

Na powierzchni każdej fazy istnieje warstwa elektrochemiczna wywołana nierównomiernym rozmieszczeniem ładunków elektrycznych. Działają tu również tzw. siły obrazu (zwane też niekiedy siłami zwierciadlanymi) pochodzące od naboju wyindukowanego wewnątrz fazy przez nabój zbliżający się do niej. Siły te przestają działać w odległości ok. 10^{-4} cm od powierzchni fazy i nie podlegają podstawowym prawom kulombowskiej elektrostatyki.

Lange /1/ zaproponował, aby potencjał punktu znajdującego się w odległości 10^{-4} cm od powierzchni fazy nazwać potencjałem zewnętrznym fazy (ψ). Potencjał zewnętrzny fazy definiuje się jako stosunek pracy przeniesienia ładunku elektrycznego (w) z nieskończoności od punktu położonego w odległości 10^{-4} cm od powierzchni fazy, do wielkości tego ładunku (w/q) /2,3/.

Różnicę potencjałów zewnętrznych dwóch faz nazywa się kontaktową różnicą potencjałów (krp), napięciem Volty lub krótko potencjałem Volty.

Potencjał powierzchniowy fazy (γ) określa się jako różnicę potencjałów pomiędzy punktem leżącym w głębi fazy a punktem leżącym w odległości 10^{-4} cm od jej powierzchni /2/.

Potencjał wewnętrzny fazy definiuje się jako /2,3/:

$$\psi = \Psi + \gamma \quad (1.1)$$

Różnica potencjałów wewnętrznych dwóch faz nazywa się potencjałem Galvaniego lub napięciem Galvaniego.

Warunkiem równowagi pomiędzy dwiema fazami jest równość potencjałów chemicznych (cząstkowych, molowych potencjałów termodynamicznych) składników znajdujących się w obydwu fazach. Dla cząstki obciążonej ładunkiem elektrycznym przejście przez granicę faz wymaga dodatkowej pracy koniecznej do pokonania sił elektrycznych.

Potencjał elektrochemiczny cząstki "i" definiuje się zatem jako:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi \quad (1.2)$$

Faza pozbawiona ładunku elektrycznego ma potencjał zewnętrzny równy zero. W tym przypadku potencjał elektrochemiczny nosi nazwę potencjału rzeczywistego i wyraża się wzorami:

$$\alpha_i = \mu_i + z_i F \gamma$$

lub

$$\alpha_i = \bar{\mu}_i - z_i F \psi \quad (1.3)$$

Jest on równy pracy przeniesienia cząstki "i" z nieskończoności do fazy pozbawionej ładunku elektrycznego.

Ujemna wartość potencjału rzeczywistego będzie oczywiście pracą wyjścia cząstki "i" z fazy. Praca wyjścia elektronu z metalu, w odróżnieniu od wielkości ψ , jest wielkością dostępną bezpośredniemu pomiarom. Związek pracy wyjścia elektronu z innymi wielkościami fizykochemicznymi wykaże dalsze rozważania.

Analizując siłę elektromotoryczną (SEM) np. ogniwa Daniella Ramsey /4/ zaproponował wyrażenie SEM ogniwa jako różnicy potencjałów elektrochemicznych elektronów w fazach metalicznych obu elektrod, a więc:

$$FE^{\circ} = (E_{Cu}^{\circ} - E_{Zn}^{\circ})F = \bar{\mu}_e^{Zn} - \bar{\mu}_e^{Cu} \quad (1.4)$$

lub po przekształceniu:

$$E_{Cu}^{\circ} + \frac{\bar{\mu}_e^{Cu}}{F} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{\bar{\mu}_e^{Zn}}{F} = A \quad (1.5)$$

Wartość liczbowa stałej A zależy od wyboru skali potencjałów. Sens fizyczny stałej A, zwanej stałą Jakuszewskiego będzie poiany dalej.

Wyrażając równocześnie SEM ogniwa przez normalne potencjały elektrod i napięcie Galvaniego otrzymamy:

$$E_{Cu,Cu^{++}}^{\circ} - E_{Zn,Zn^{++}}^{\circ} = \varphi_{Cu,Cu^{++}} - \varphi_{Zn,Zn^{++}} + \frac{\bar{\mu}_e^{Zn} - \bar{\mu}_e^{Cu}}{F} \quad (1.6)$$

lub ogólnie /2/:

$$\varphi_{Me,r} - \frac{\bar{\mu}_e^{Me}}{F} - E^{\circ} = K \quad (1.7)$$

Wartość liczbowa stałej K również zależy od elektrody odniesienia.

Dla sinterpretowania sensu fizycznego stałej K należy rozpatrzyć pojęcie bezwzględnej wartości normalnego potencjału elektrody. Jakuszewski /2/ określa ją jako:

$$V^{\circ} = \frac{\Delta G_g + \Delta G_h}{zF} \quad (1.8)$$

gdzie ΔG_g - energia swobodna (swobodna entalpia, potencjał termodynamiczny) tworzenia jonu gazowego

ΔG_h - chemiczna energia swobodna hydratacji jonu
Potencjał V^0 określa bezwzględną wartość energii swobodnej tworzenia jonu w roztworze, przy czym elektrony pozostają w fazie gazowej, która została przyjęta jako stan podstawowy.

Jeżeli E^0 oznacza względną wartość SEM dowolnego potencjalu w skali wodorowej, natomiast V^0 jej wartość bezwzględną określoną równaniem (1.8), to stałą K z równania (1.7) zdefiniujemy jako:

$$V^0 - E^0 = K \quad (1.9)$$

Porównując stronami (1.7) i (1.9) otrzymamy:

$$V^0 = \psi_{Me,r} - \frac{\bar{\mu}_e^{Mc}}{F} \quad (1.10)$$

Równanie to wyraża potencjał Galvaniego metal-roztwór wyrażony w skali potencjałów V^0 .

Jak widać z tego równania potencjał Galvaniego równy jest potencjalewi elektrochemicznemu elektronów w metalu dla $V^0 = 0$.

Korzystając ze wzoru na potencjał rzeczywisty cząstki i podstawiając (dla elektronu) $\alpha = -w$ otrzymamy:

$$\frac{\bar{\mu}_e^{Mc}}{F} = -w - \psi_{Me} \quad (1.11)$$

Dla elektrody w punkcie balansu zerowego potencjał zewnętrzny metalu równy jest zero ($\psi_{Me} = 0$)

więc

$$\frac{\bar{\mu}_e^{Mc}}{F} = -w \quad (1.12)$$

Uwzględniając wyrażenie (1.5) otrzymamy:

$$E^0 - w = A \quad (1.13)$$

Stała A nie zależy od rodzaju metalu i jest charakterystyczna dla danego rozpuszczalnika, co stwierdzono doświadczalnie /5 - 10/.

Na podstawie (1.7), (1.9), (1.10) i (1.13) można napisać:

$$-\frac{\bar{M}_e}{F} = E^0 - \varepsilon^0 + w \quad (1.14)$$

gdzie $E^0 - \varepsilon^0$ - różnica potencjałów w warstwie elektrochemicznej.

Zależność pomiędzy napięciem Volty a napięciem Galwanicznego na granicy faz metal- roztwór można wyrazić wzorem:

$$\psi_{Me,r} = \psi_{Me,r} + \gamma_r - \gamma_{Me} \quad (1.15)$$

gdzie γ_r i γ_{Me} są potencjałami powierzchniowymi roztworu i metalu.

Na podstawie równań (1.3), (1.10) i (1.15) mamy:

$$\psi_{Me,r} + w = V^0 + \gamma_r \quad (1.16)$$

gdzie lewa strona powyższego równania określana jest jako potencjał Haniewskiego /11/. Dla elektrody porównawczej równanie powyższe będzie miało postać:

$$\psi_{Me,r} + w - E^0 = K + \gamma_r \quad (1.17)$$

W odniesieniu do elektrody wodorowej wartość $(K + \gamma_r)$ dla elektrody kalomelowej w wodnych roztworach elektrolitu wynosi 4,47 V /2/. Ponieważ potencjał powierzchniowy roztworu zależy od rodzaju rozpuszczalnika, skala potencjałów Haniewskiego nie jest jednakowa.

Równanie (1.17) można przedstawić w postaci:

$$V^0 - w = \psi_{Me,r} - \gamma_r \quad (1.18)$$

gdzie wartość $V - w$ jest określana jako potencjał Latimera, Pitzera i Slansky'ego /2/.

Przechodząc od wody do innego rozpuszczalnika należy oczywiście uwzględnić uziął tego rozpuszczalnika. Wartości bezwzględne potencjałów elektrody różnią się o pewną stałą, którą Jakuszewski określa jako tzw. uziął rozpuszczalnika w napięciu Galwaniego (Φ_s) na granicy faz metal-roztwór i poleje w postaci zależności:

$$-\bar{\mu}_e^{Mc} = V^0 - \Phi_s \quad (1.19)$$

Po uwzględnieniu powyższej zależności równanie (1.14) przyjme postać:

$$\psi_{Mer} = \gamma_{Mc} + E^0 - \varepsilon^0 + \Phi_s \quad (1.20)$$

gdzie na podstawie (1.3) i (1.11)

$$\gamma_{Mc} = W + \frac{\bar{\mu}_e^{Mc}}{F}$$

Stosując polone uprzednio zależności opisujące V^0 mamy:

$$\varepsilon^0 = W - K + \Phi_s$$

lub

$$\varepsilon^0 - W = -K + \Phi_s \quad (1.21)$$

a więc na podstawie równania (1.13) stałą Jakuszewskiego wyraża równanie, które określa jednocześnie fizyczny sens tej stałej:

$$A = -K + \Phi_s \quad (1.22)$$

Na podstawie powyższych rozważań wiado, że wielkości wprowadzone dla określenia stanu elektrycznego fazy są ze sobą ściśle związane i jeśli nie da się wyznaczyć na drodze eksperymentalnej, to możliwe jest ich określenie na drodze kolejnych przybliżeń.

2. NAPIĘCIE VOLTY NA GRANICY FAZ METAL - ROZTWÓR ELEKTROLITU

Siłę elektromotoryczną ogniwa można wyrazić jako sumę napięć Volty poszczególnych granic faz wchodzących w skład ogniwa /2/. Dla dowolnego ogniwa zbudowanego z odwracalnych elektrod pierwszego rodzaju typu:



gdzie B i B' oznacza drut i kanikowy z metalu B dotknięty do elektrody A, SEM wyraża się:

$$E = \varphi_B - \varphi_{B'}$$

gdzie φ jest potencjałem wewnętrznym fazy metalicznej.

Zgodnie z definicją potencjału wewnętrznego fazy mamy:

$$E = \varphi_B - \varphi_{B'} = \psi_B - \psi_{B'} + \gamma_B - \gamma_{B'} \quad (2.1)$$

Dla identycznych faz B i B' ich potencjały powierzchniowe są równe: $\gamma_B = \gamma_{B'}$

zatem
$$E = \psi_B - \psi_{B'}$$

Wielkość tę można przedstawić jako sumę kolejnych różnic potencjałów zewnętrznych stykających się faz ogniwa:

$$E = \psi_{B,B'} + \psi_{B',A'} + \psi_{A',A} + \psi_{A,B'} \quad (2.2)$$

Poniżając różnicę potencjałów poniżej roztworami (potencjał dyfuzyjny):

$$E = \psi_{B,B'} - \psi_{A,A'} + \psi_B - \psi_A \quad (2.3)$$

Napięcie Volty poniżej dwoma metalami równe jest różnicy prac wyjścia elektronów (z przeciwnymi znakami):

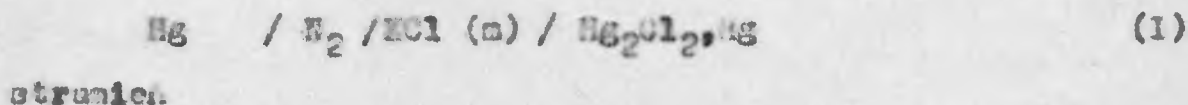
$$\psi_A - \psi_B = w_B - w_A$$

a zatem:

$$E = \psi_{B,B'} - \psi_{A,A'} + w_A - w_B \quad (2.4)$$

Wzór ten pozwala, wg Kleina i Lange'a /2,12/, na obliczenie potencjału Volty dowolnej elektrody, gdy znane są prace wyjścia elektronów z metali i napięcie Volty metal - roztwór drugiej elektrody.

Rozpatrzmy ogólnie Konrick'a /13/ zastosowane przez Handlessa /14/ do wyznaczenia napięcia Volty na granicy faz rtęć-roztwór elektrolitu:



Różnica potencjałów pomiędzy elektrodami równa jest napięciu Volty rtęć-roztwór elektrolitu na podstawie następującego rozumowania:

$$\psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-} = \psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.5)$$

Na podstawie definicji potencjału wewnętrznego:

$$\psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-} + \gamma_{\text{Hg}} - \gamma_{\text{Cl}^-} = \psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 + \gamma_{\text{Hg}} - \gamma_{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

lub

$$\psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-} = \psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 + \gamma_{\text{Cl}^-} - \gamma_{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.6)$$

gdzie γ_{H_2} - potencjał powierzchniowy wody

γ_{Cl^-} - potencjał powierzchniowy roztworu KCl

Handless, zakładając $a_{\text{Cl}^-} \approx a_{\text{K}^+}$ oraz, że dla roztworów rozcieńczonych $\gamma_{\text{H}_2} \approx \gamma_{\text{Cl}^-}$, otrzymał dla elektrody kalomelowej wyniki następujące:

TABELA I

$\psi [\text{V}]$	m	$\gamma_{\pm}$	$\psi^0 [\text{V}]$
0,3290	0,01	0,901	0,308
0,2745	0,1	0,770	0,208
0,2015	3,0	0,559	0,215

Jak widać z tabeli wartości ψ^0 zmienia się nieco przy waroście stężenia roztworu, co Handless przypisuje związaniu

się jego potencjału powierzchniowego.

Napięcie Volty elektrody $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{++}$ zgodnie ze wzorem (2.4) można wyrazić:

$$\bar{E}_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^0 - \bar{E}_{\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 = \psi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^0 - \psi_{\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0$$

co po podstawieniu wartości liczbowych daje:

$$\psi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^0 = 0,789\text{V} - 0,268\text{V} + 0,208\text{V} = 0,729\text{V}$$

Beniles / 14/ wykonał ponadto analogiczne pomiary dla elektrod $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{NaOH}$ i $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ uzyskując:

$$\psi_{\text{Hg}, \text{OH}^-}^0 = 0,0388\text{V}$$

$$\psi_{\text{Hg}, \text{SO}_4^{2-}}^0 = 0,5547\text{V}$$

3. SOLWATACJA

Zjawisko solwatacji Jones /2,15/ określił jako wiązanie się rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Barzkiej ogólną definicję solwatacji podał Mieszczenko /16/ rozumiejąc ją jako sumę zjawisk wywołanych pojawieniem się jonów w roztworze.

Poławstawowymi funkcjami termodynamicznymi charakteryzującymi oddziaływanie jonów z rozpuszczalnikiem są: entalpia entropia i energia solwatacji. Jak wiadomo zależność pomiędzy tymi funkcjami termodynamicznymi wyraża się równaniem:

$$\Delta H_s = \Delta G_s + T \Delta S_s \quad (3.1)$$

gdzie: ΔG_s jest swobodną energią solwatacji i definiowaną jako różnica pomiędzy energią jonu w roztworze i energią jonu gazowego znajdującego się w próżni w odległości nieskończenie wielkiej od roztworu.

ΔH_s jest entalpią solwatacji

ΔS_s jest entropią solwatacji równą różnicy pomiędzy cząstkową molową entropią jonu w roztworze i w stanie gazowym

$$\Delta S_s = \bar{S}^\circ - S_g$$

Zgodnie z poglądami Langego i Mieszczenki /17/ rozróżnia się chemiczną i rzeczywistą energię solwatacji:

chemiczna energia solwatacji jest energią oddziaływania pomiędzy jonami i cząsteczkami rozpuszczalnika i nie może być wyznaczona doświadczalnie nawet na drodze pośredniej. Chemiczna energia solwatacji wiąże się, jak wspomniano, z wartością bezwzględną normalnego potencjału elektrody (rozdz.1,wz.1.8)

rzeczywista energia solwatacji jest zmianą energii swobodnej jonu przy przeniesieniu go z próżni do roztworu. Wymaga to przejścia jonu przez granicę faz roztwór-powietrze o poten-

ejale powierzchniowym γ_r . Taka definicja określa równanie:

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= \Delta G_s + zF\gamma_r & (\text{dla kationów}) \\ \Delta G_r &= \Delta G_s - zF\gamma_r & (\text{dla anionów})\end{aligned} \quad (3.2)$$

gdzie ΔG_r - rzeczywista energia swobodna solwatacji. Wielkość ΔG_r jest możliwa do wyznaczenia na drodze doświadczalnej. W tym celu dokonuje się pomiaru różnicy potencjałów powierzchniowych dwóch rozpuszczalników, a co za tym idzie - różnicy rzeczywistych energii swobodnych solwatacji przy przejściu jonu z jednego rozpuszczalnika do drugiego.

Należy pamiętać, że doświadczalnie dokonuje się pomiaru krp dla roztworu elektrolitu zawierającego zarówno kationy jak i aniony. W celu przybliżonego obliczenia chemicznej energii solwatacji stosuje się różne założenia lub modele opisujące oddziaływanie jon-rozpuszczalnik. Wymienie tu należy modele Borna /18/, Bjerruma /19/, webba /20/, Lee i Tai /21/ Garricka /22/, Tajansa /23/, van Arzela /24/, Bernala i Fowlera /25/, Mieszczenki i jego uczniów /16, 26-28/, Sley'a i Evansa /29/, Verwey'a /30/, Michajłowa /31/, Izmałtowa /32/, Buckinghama /33/ Traby te nie doprowadziły do jednoznacznego określenia chemicznej energii solwatacji jonów, czego przykładem może być cytowana przez Halliwell'a i Nyburgha /34/ rozbieżność wartości omawianych funkcji termodynamicznych dla jonu wodorowego hydratowanego w wodzie.

Traby wyznaczania energii solwatacji poszczególnych jonów w roztworach wiązały się ponadto z problemami określania promienia jonu w roztworze /35-39/ lub z modelem kompleksu solwatacyjnego tworzącego się w roztworze pomiędzy jonami i cząsteczkami rozpuszczalnika /20, 40, 41/.

stwierdzono, że znaczny wpływ na energię solwatacji ma promień i ładunek jonu. Znacznie mniejszy wpływ na wielkość ΔG , ma rodzaj rozpuszczalnika. Ismajłow /42/ podzielił jednak rozpuszczalniki na cztery zasadnicze grupy:

1) Woda i alkohole

W grupie tej ze zmniejszeniem makrocząsteczkowej stałej dielektrycznej zmniejsza się w zasadzie energia solwatacji jonów zarówno kationów jak i anionów, przy czym dla anionów obniżenie wartości ΔG , wynosi 3 - 4 kcal/gjon, a dla kationów 7 - 8 kcal/gjon. Równocześnie dla kationów i anionów następuje zmniejszenie się wartości ΔG , ze wzrostem promieni jonowych lub głównej liczby kwantowej. W odróżnieniu od innych kationów energia solwatacji protonu mocno obniża się przy przejściu od wody do metanolu, a w innych alkoholach już praktycznie nie ulega zmianie. Znacznie natomiast obniża się energia solwatacji jonów dwuwartościowych.

2) Amoniak i hydrazyna

Charakterystyczną cechą tych rozpuszczalników jest ich znaczne zwiększenie energii solwatacji protonu w porównaniu z wodą (o 20-25 kcal/gjon). Bez względu na znaczenie niższą (prawie 3-krotnie) stałą dielektryczną amoniaku w stosunku do hydrazyny energia solwatacji protonu jest większa dla amoniaku o 3,5 kcal/gjon. W odróżnieniu od wody i alkoholi ze zmniejszaniem stałej dielektrycznej energii solwatacji jonów wzrastają. Właściwością rozpuszczalników zawierających azot jest ich wysokie powinowactwo do jonów posiadających tendencję kompleksotwórcze (Ag^+ , Zn^{++} , Cd^{++}).

3) Kwasy karboksylowe

Jako rozpuszczalniki o małym powinowactwie do protonu kwasy karboksylowe wykazują odwrotny do poprzednich rozpuszczalników przebieg zmian energii solwatacji jonów. Bez względu na stosunkowo wysokie stałe dielektryczne znaczenie zmniejsza się energia solwatacji kationów i podwyższa się energia solwatacji anionów. Wynależy się to powstawaniem wiązania wodorowego pomiędzy solwatowanym jonem i cząsteczkami rozpuszczalnika.

4) Aceton i acetonitryl

Rozpuszczalniki te zajmują osobne miejsce jako roznicujące rozpuszczalniki, w których znacznie zmienia się moc elektrolitów. Nie ma wielkiej różnicy pomiędzy energią solwatacji protonu w tych rozpuszczalnikach w porównaniu z wodą i alkoholami, ale dla pozostałych jonów wartości ΔG mniejsze są niż w pozostałych grupach. Niewiele obniżają się wartości energii solwatacji kationów przy stosunkowo silnym ich obniżeniu dla anionów w acetonitrylu. W acetonie sytuacja ma się odwrotnie. W ten sposób aceton wykazuje większe powinowactwo do protonu.

W ten sposób lamajów grupuje rozpuszczalniki na "kationofilne" (grupa 2) o wysokim powinowactwie do protonu i "anionofilne" o małym powinowactwie do protonu. Pośrednie położenie zajmuje aceton "anionofilny" o dużym powinowactwie do protonu oraz acetonitryl - "kationofilny" o małym powinowactwie do protonu.

3.1. Wpływ rozpuszczalnika na potencjał elektrody i udział solwatacji w tym procesie

Zgodnie z propozycją Harneda i Owena /43/ dla wyznaczenia współczynnika aktywności jonów w rozpuszczalniku niewodnym przyjmuje się, jako układ odniesienia, nieskończone rozcieńczone rozwiązanie wodny. Współczynnik aktywności wyrazi się wówczas wzorem:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \gamma^* \quad (3.3)$$

gdzie γ^* - tzw. stęseniowy współczynnik aktywności
w danym rozpuszczalniku

γ_0 - zerowy współczynnik aktywności, który jest pojęciem oznaczającym zmianę swobodnej energii roztworu elektrolitu o nieskończone wielkim rozcieńczeniu w danym rozpuszczalniku do nieskończonego rozcieńczenia w roztworze wodnym. Jego logarytm jest nazywany pierwotnym efektem ośrodka i zdefiniowany /2/ jako:

$$\ln \gamma_0 = \frac{\mu_m^0 - \mu_{m,0}^0}{RT} \quad (3.4)$$

Całkowitym efektem ośrodka nazywa się zmianę energii swobodnej Gibbsa wyrażoną równaniem:

$$-\Delta G = RT \ln \gamma_0 \gamma^* \quad (3.5)$$

Wielkość γ_0 wyznacza się doświadczalnie na podstawie wyznaczania stosunków: prężności pary nad elektrolitem w niewodnym rozpuszczalniku i w wodzie /2/, rozpuszczalności soli w wodzie i rozpuszczalnika niewodnym /43,44,45/ oraz zmian stałych dysocjacji kwasów karboksylowych w zależności od charakteru rozpuszczalnika /46, 47/.

Elektrochemiczne metody badań oparte są na pomiarach SEM odpowiednio zestawionych ogniw galwanicznych. Najwięcej prac poświęcono tego typu badaniom w oparciu o ogniwo bez przenoszenia:



Dokonując równocześnie pomiaru SEM analogicznego ogniwa w roztworze wodnym i wyznaczając podstawowe siły elektromotoryczne ogniwa (11), a więc potencjały normalne elektrod Ag, AgI w stosowanych rozpuszczalnikach, można wyznaczyć zmianę energii solwatacji na podstawie zależności /2/:

$$E^\circ - E^{\circ'} = \frac{\sum \Delta G_h - \sum \Delta G_s}{z F} \quad (3.6)$$

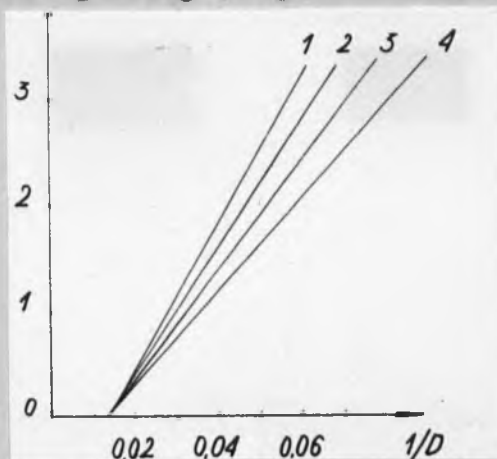
ponieważ równocześnie:

$$\lg \gamma_{\text{H}_2} = \frac{(E^\circ - E^{\circ'}) z F}{2,3 \gamma RT} \quad (3.7)$$

to łącznie:

$$\lg \gamma_{\text{H}_2} = \frac{\sum \Delta G_h - \sum \Delta G_s}{2,3 \gamma RT} \quad (3.8)$$

Dane doświadczalne Izmajłowa, Aleksandrowa i Iwanowej /32,49,50/ wskazują, że $\lg \gamma_{\text{H}_2}$ jest liniowo zależny od ciwrotności stałej dielektrycznej rozpuszczalnika dla roztworów HCl w alkoholach



rys.1 Zależność $\lg \gamma_{\text{H}_2}$ od $1/D$ dla soli w kilku alkoholach (wg Izmajłowa, 1-HBr, 2-NaCl, 3-HaBr, 4-HaJ

Pozwala to /2/, po uwzględnieniu powyższej zależności oraz teorii Borna, na określenie pierwotnego efektu ośrodka w sposób następujący:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{z^2 e^2 N}{2 \cdot 2,3 \cdot RT} \sum \frac{1}{r_i} \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_{m,0}} \right) + \frac{\sum \Delta A_{sol}}{2,3 \cdot RT} \quad (3.9)$$

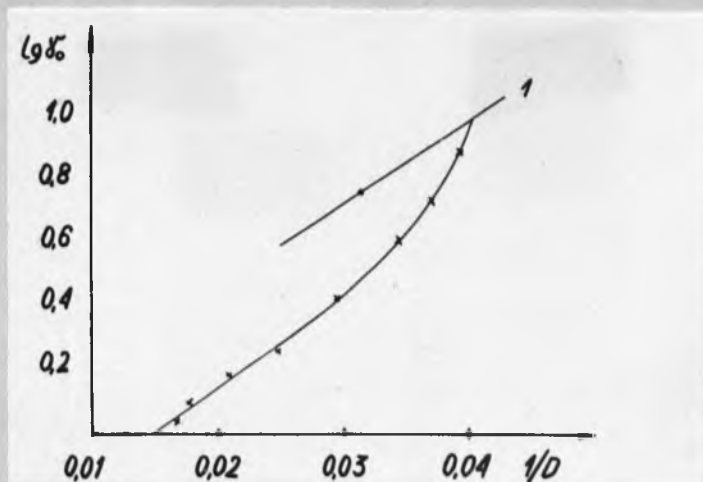
gdzie r_i - promień solwatowanego jonu

$\sum \Delta A_{sol}$ - suma wszystkich efektów solwatacyjnych

Zagadnienie to komplikuje się w przypadku zastosowania w ogólnie II rozpuszczalników mieszanych. Izaszłow /51/ dla tego typu rozpuszczalników proponuje zależność uwzględniającą w pierwotnym efekcie środowiska zarówno wielkości objęte równaniem (3.9) jak i dodatkowo stałą wywołaną protenu dla reakcji:



oraz stosunek stężeń wody i rozpuszczalnika niewodnego. Tak obliczony pierwotny efekt ośrodka nie jest, w przypadku rozpuszczalników mieszanych, liniowo zależny od $1/D$ w przeciwieństwie do $\lg \gamma_{\pm}$ dla czystych rozpuszczalników niewodnych. Liniowość zachowana jest do zawartości 80% molarowych rozpuszczalnika niewodnego, co ilustruje wykres wg Izaszłowa.



Rys.2 Zależność $\lg \gamma_{\pm} = f(1/D)$ dla HCl w mieszaninach metanolowo-wodnych $\circ$; i etanolowo-wodnych Δ . Prosta 1 wskazuje na analogiczną zależność w czystych alkoholach

Dla objaśnienia takiego przebiegu zależności Izmajłow założył, że w mieszaninach zawierających mniej niż 80% molarowych rozpuszczalnika niewodnego otoczki solwacyjne jonów składają się tylko z cząsteczek wody, a zmiany energii solwatacji zależą od makroskopowej stałej dielektrycznej (część liniowa). W roztworach bogatych w alkohol następuje przesolvatowanie jonów i ulega zakłóceniu liniowa zależność $\lg \gamma_{\pm} = f(1/D)$. Obok jonów H_3O^+ pojawiają się jony metoksoniowe lub etyloksyniowe. Małe domieszki wody do rozpuszczalnika niewodnego wpływają znacznie na wartości potencjałów normalnych np. elektrody chlorosrebrnej w mieszaninach etanolowo-wodnych. /48,51/. Przy dodatkach 1-2% wody wielkość $E_{M_1}^{ox}$ zmienia się o 30-50%. Izmajłow proponuje w tym przypadku zależność uproszczoną:

$$E_{M_1}^{ox} - E_M^{ox} = 0,059 \lg \left(1 + \frac{K_r \cdot c_{mvo}}{c_M} \right) \quad 3.10$$

gdzie K_r - wspomniana stała wyniany protonu

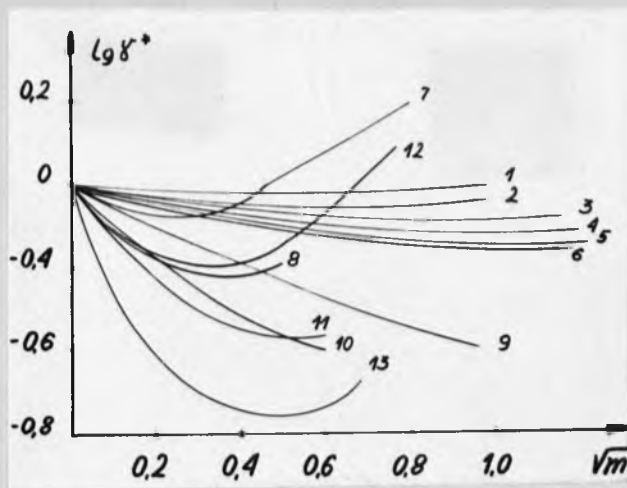
Rozpatrując stężeniowe zależności $\lg \gamma_{\pm} = f(\sqrt{m})$ Izmajłow /51/ stwierdził minimum funkcji dla HCl i chlorków alifatycznych w wodzie i mieszaninach alkoholowo-wodnych, formamidzie oraz dla halogenków amonowych w ciekłym amoniaku.

Pojawienie się wspomnianego minimum objaśnia Izmajłow solwatacją jonów, która wskazuje na:

- 1 - zmianę stężenia w wyniku wiązania części dipoli rozpuszczalnika w solwacyjnej otoczce jonów
- 2 - zmianę energii wiązania cząsteczek rozpuszczalnika z jonem (jak przy zmianie składu rozpuszczalnika). Powoduje to zwiększenie wartości eksperymentalnych współczynników aktywności.

Wpływ solwatacji przejawia się najsilniej w przypadkach gdy zwiększa się masa cząsteczkowa rozpuszczalnika, zwiększa

się stężenie elektrolitu lub zmienia się makroskopowa stała dielektryczna. Ismajłow /51/ ilustruje to następującym wykresom:



Rys.3 Stężeniowe współczynniki aktywności soli w różnych rozpuszczalnikach: 1-NaCl w formamidzie; 2-KBr w formamidzie; 3-NaJ w wodzie; 4-KBr w wodzie; 5-NaCl w wodzie; 6-KBr w wodzie; 7-NaJ w metanolu; 8-KBr w metanolu; 9-NaBr w metanolu; 10-NaCl w metanolu; 11-NaCl w etanolu; 12-NaJ w etanolu; 13-NaJ w n-butanolu

Jak widać minimum pojawia się w przypadku dobrze rozpuszczalnych soli. Przebieg prawych części krzywych na wykresie Ismajłowa tłumaczy efektami solwatacyjnymi tym większymi, im większe są ciężary cząsteczkowe rozpuszczalników.



Biorąc za punkt wyjścia elektrostatyczny model solwatawanego jonu i proponowany przez siebie cykl termodynamiczny Chomutow /52-56/ wiąże swobodną energię solwatacji z potencjałami chemicznymi, stężeniem elektrolitu i stałą dielektryczną rozpuszczalnika. Matematyczna forma zależności jest zbliżona do równania 3.10 .

Oznajając minimum funkcji $lg \gamma_{\pm}^* = f(m)$ Chomutow, po analizie przybliżenia Debye'a, dochodzi do wyrażenia stosunku $\gamma_{kat}^* / \gamma_{an}^*$ w postaci:

$$lg \gamma_{\pm}^* / \gamma_{\pm}^* = \frac{z^2 e^2 N}{2 \cdot 2,3 RT} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_m} \right) \left(\frac{1}{r_k} - \frac{1}{r_a} \right) \quad (3.11)$$

gdzie D_M - stała dielektryczna roztworu

D - stała dielektryczna rozpuszczalnika

Określenie stosunku $\gamma_{\pm}/k$ pozwala w praktyce na ocenę błędu popełnianego przy zastępczym przyjmowaniu współczynników aktywności (np. z braku $\gamma_{\pm}$ dla LiCl przyjęcie wartości dla $\gamma_{\pm}$ HCl).

Na podstawie rozważań porównawczych Choumowa wiąże potencjał E^0 elektrody z właściwościami rozpuszczalnika i ze swobodną energią ΔG_{lib} jonów w fazie gazowej. Wynaga to wprowadzenia wielkości ΔG_{lib} potencjału na granicy faz roztwór-gaz.

3.2. Związek pomiędzy solwatacją a potencjałem potencjostandaryzacyjnym roztworu

W celu rozpatrzenia tego zagadnienia należy oprzeć się na definicji rzeczywistej energii swobodnej solwatacji podanej poprzednio i na jej matematycznym ujęciu (3.2).

Rozpatrując propozycję przez Langego i Miszchenkę [17] cykl termodynamiczny wyraża się w następujący sposób chemiczną energią solwatacji:

$$\Delta G_h = I_{Me} + S_{Me} - z_e \Delta \mu_e^{Me} - z_{Me} F\psi \quad (3.11)$$

gdzie I_{Me} - energia jonizacji metalu w fazie gazowej

S_{Me} - energia sublimacji metalu

$\Delta \mu_e^{Me}$ - chemiczna energia wejścia elektronu do metalu

ψ - potencjał Galvaniego na granicy faz metal/
roztwór

Rzeczywistą energię hydratacji jonów w roztworze o potencjale powierzchniowym γ_r Lange i Myszczenko /17/ zdefiniowali jako:

$$\Delta G_r = J_{Mc} + S_{Mc} - z \Delta \alpha_c^{Mc} - z_{Mc} F \psi \quad (3.12)$$

gdzie $\Delta \alpha_c^{Mc}$ - rzeczywista energia wyjścia elektronu z nienaladowanego metalu o potencjale powierzchniowym γ_{Mc}

Myszczenko /15/ podaje zależność dla elektrochemicznej swobodnej energii solwatacji:

$$\Delta \bar{\mu}_{cs} = \bar{\mu}_{cr} - \bar{\mu}_{cg} = \mu_{cr} - \mu_{cg} + z_i F \psi \quad (3.13)$$

a więc zależność już poprzednio rozpatrywaną w rozdz. 113 (wzory 1.2; 1.3; 3.2) i uwzględniającą przejście jonu przez granicę faz.

W przypadku, gdy $\psi = \gamma \neq 0$, to eksperymentalny pomiar SEM ogniwa z granicą faz roztwór-powietrze ogniwo Kenrick'a pozwala na wyznaczenie rzeczywistej energii solwatacji i-tego jonu na podstawie równania:

$$\Delta G_r = \mu_{cr} - \mu_{cg} + z_i F \gamma_r \quad (3.14)$$

Przekształcając to równanie ostatecznie γ_r wyraża się jako:

$$\gamma_r = \frac{\Delta G_r - \Delta G_s}{z_i F} \quad (3.15)$$

Wiadomo z danych doświadczalnych, że jony nie adsorbują się na granicy faz roztwór/powietrze, natomiast koncentrują się w głębi roztworu. Zgęszczenie się jonów na powierzchni związane byłoby ze wzrostem swobodnej energii powierzchniowej.

Randles /14/ znając wartość napięcia Volty pomiędzy elektrodą kalomelową i roztworem zawierającym jony Cl^- obliczył rzeczywistą energię hydratacji jonu chloru:

$$\psi_{HCl} + W = - \frac{\Delta G_s + \Delta G_r}{F} - \frac{\Delta G_{HCl}^0}{2F} \quad (3.16)$$

gdzie ΔG_1 - swobodna energia tworzenia gazowego jonu chloru
równa $-62,5$ kcal/gjon

φ - praca wyjścia elektronu z rtęci równa $4,53$ V

$\Delta G_{Hg, Cl_2}^\circ$ - swobodna energia tworzenia Hg_2Cl_2
otrzymując dla ΔG_r^{cu} wartość $-71,9$ kcal/gjon

Pomiary różnicy potencjałów powierzchniowych faz ciekłych
zawierających wspólny jon pozwalają na wyznaczenie zmian rac-
jonalnej swobodnej energii solwatacji przy przejściu jonu
z jednego rozpuszczalnika do drugiego.

4. POTENCJAŁ POWIERZCHNIOWY FAZY CIEKŁEJ

4.1. Doświadczenia na wielkość i znak potencjału powierzchniowego wody

Wykorzystując dane doświadczalne Kleina i Langego /2,12/ dla wartości rzeczywistych energii swobodnych hydratacji jonów oraz obliczone przez siebie wartości chemicznych energii hydratacji jonów Verwey /30/ podał dla wody wartość $\chi_{H_2O} = -0,48V$. Jego zdaniem w "ledopodobnej" strukturze wody cząsteczki na powierzchni skierowane są protonami ku fazie gazowej, konsekwencją czego jest ujemna wartość potencjału powierzchniowego.

Hush /57/ przyjmując inne wartości swobodnej energii hydratacji uzyskał wielkość $\chi_{H_2O} = -0,3V$, a więc wartość zbliżoną do wartości podanej później przez Strehlowa /58/. Podane tu wartości ujemne dla χ_{H_2O} wskazują na orientację dipoli wodnych częścią dodatnią ku fazie gazowej.

Pasquill i Chalmers /59/ podjęli próbę pomiaru wartości i określenia znaku potencjału powierzchniowego na granicy fazy woda/powietrze (W/P) stosując ogólnie w układzie:

elektroda odniesienia	rozciekaczony wodny roztw. elektrolitu	powietrze	bibuła filtr. nasyc. roztw. elektrol. III	elektrod. odnies.
--------------------------	--	-----------	--	----------------------

Stosując po obu stronach fazy gazowej jednakowe roztwory elektrolitów i jednakowe elektrody odniesienia założyli, że następuje zakłócenie orientacji drobin wodnych na bibule. Powierzchnia ta będzie miała wówczas potencjał powierzchniowy (PP) równy zero. Dla niezakłóconej powierzchni elektrolitu Pasquill i Chalmers uzyskali na tej drodze wartość $\chi_{H_2O} = 0,26V$.

Badania te powtórzył Passoth /60/ uzyskując słabą pow-
terzalność wyników na skutek zanieczyszczeń bibuły. Wykazał on,
że wobec uporządkowania cząsteczek wody adsorbowanej na cieło
porowatym założenie Pasquill'a i Chalmers'a jest bezpodstawne.
Passoth uwzględnił wpływ stałej dielektrycznej na orientację
dipoli wodnych przyjmując średnią wartość dla powierzchni W/P
 $D \approx 40$. Natężenie pola elektrycznego powierzchni wody wynosi
wg Onsagera $3,6 \cdot 10^4$ j.el./cm., a grubość warstwy powierzchni-
wej wg Mc Baina jest równa $\sim 3 \text{ \AA}$. Na tej podstawie Passoth
obliczył $\chi_{no} = 0,32 \text{ V}$. Jak widac już samo przyjęcie stałej dielek-
trycznej dla powierzchni budzi poważne wątpliwości i podważa
całość rozumowania.

Wg Passotha środek ciężkości cząsteczki wody pokrywa się
praktycznie ze środkiem atomu tlenu i nie odpowiada symetrii
rozmszczenia ładunków elektrycznych w cząsteczce. Jeśli cząs-
teczka wody, znajdująca się w fazie gazowej, zbliży się do po-
wierzchni na odległość ok. $10 \text{ \AA}$, to "siły obrazu" powodują
obrot cząsteczki wokół środka masy, a "środki ciężkości" ładun-
ków znajdą się możliwie najbliżej powierzchni granicznej. W ten
sposób dipol wodny dodatnią stroną zwraca się do fazy ciekłej
ładując ją dodatnio.

Randles /61/ określa elektrostatyczną energię ładunku
o powstającej z "siły obrazu" z odległości x od powierzchni
fazy ciekłej o stałej dielektrycznej D jako:

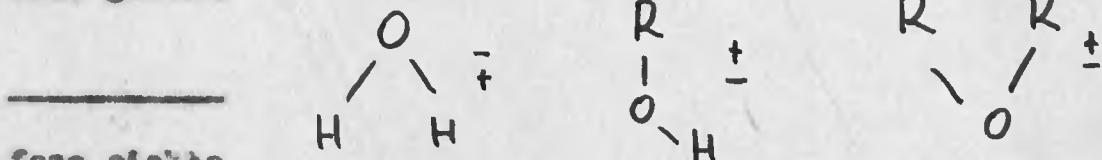
$$W(x) = \int_0^{\infty} \frac{e^2}{D(2x)^2} dx = \frac{e^2}{4Dx} \quad (4.1)$$

Franklin, Jofa i Gerowicz /62/ zajęli się szeroko problemem
znaku i wielkości potencjału powierzchniowego wody na granicy

z gazem. Zwrocili oni uwage, ze pod pojeciem "faza gazowa" rozumiec nalezy takie otoczenie (para wodna, powietrze lub gaz obojetny), ktore nie wprowadza na powierzchnie fazy ciekiej zadnych czasteczek mogacych wplywac na zmiane wielkosci χ_v .

Badajac wplyw kwasow nieorganicznych i ich soli metali alkalicznych doszli do wniosku, ze atomy tlenu czasteczek wody sa zblizone do fazy gazowej, wobec czego potencjal powierzchniowy wody (PPW) powinien miec znak dodatni. Dodatki substancji powierzchniowoczynnych obnizaja wartosc χ_{ho} o 0,5 + 0,6 V. Na przykladzie alkoholi i eterow podaja oni nastepujacy schemat polozenia czasteczek wody, alkoholi i eteru na powierzchni granicznej faz ciekiej i gazowej:

faza gazowa



faza ciekla

W ten sposob zamiana polozenia grupy OH, zorientowanej biegunem ujemnym ku fazie gazowej, na grupe OH - zorientowana przeciwnie, prowadzi do zmiany wielkosci χ_{ho} o - 0,3 V. Na podstawie faktu, ze stopien orientacji w przypadku czasteczki eteru jest wiekszy niz w przypadku czasteczki wody, Franklin /62/ ocenia wielkosc PPW na 0,1 + 0,2 V.

Jeśli wielkosc χ_{ho} okreslona jest orientacja dipoli wodnych na granicy faz W/P, to dezorientacja dipoli wodnych pod wplywa wzrostu temperatury powinna prowadzic do ujemnego znaku $d\chi/dt$. W celu sprawdzenia tego zalozenia Franklin, Jofa i Gero-wicz /62/ przeprowadzili pomiary SEM ogniwa Kendrick'a w układzie

$Hg, Hg_2Cl_2, N HCl / 0,01 N HCl / 0,01 N HCl / pow. / 0,01 N HCl / Hg, Hg_2Cl_2$					
t_1	$w H_2O$	$w H_2O$	$w H_2O$	$w H_2O$	$N HCl$
t_1	t_1	t_2	t_1	t_1	t_1
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6) (IV)

głazie $t_1 = \text{const.}$, $3^\circ\text{C} < t_2 < 90^\circ\text{C}$. Zamiast faz (2), (3), (5) stosowali inne sole lub inne rozpuszczalniki (etanol, chloroform, aceton) przy zastosowaniu odpowiednich dla tych rozpuszczalników elektrod odniesienia (1) i (6). Różnica potencjałów pomiędzy fazami (2) i (3) nie może być wyliczona jako poprawka na podstawie współczynników temperaturowych $d\gamma/dt$ i stanowi nieokreślony błąd pomiaru.

Autorzy ci stwierdzili, że dla etanolu i alkoholu n-amyłowego współczynnik $d\gamma/dt$ przyjmuje wartość dodatnią, a dla wody o chloroformu ujemną.

Z ujemnymi wartościami $d\gamma/dt$ dla wody nie zgadzają się Kandles i Schiffrin /63/ twierząc, że mają one znak dodatni.

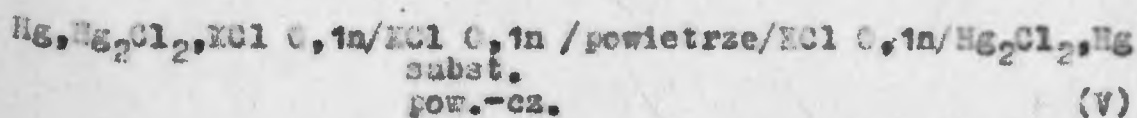
Kamiński i jego współpracownicy /64-117/ przeprowadzili szereg prac nad wpływem substancji powierzchniowo-czynnych na napięcie powierzchniowe i potencjał powierzchniowy fazy ciekłej. Na podstawie szerokiego materiału doświadczalnego Kamiński /80/ rozumuje w sposób następujący:

bez względu na rodzaj substancji powierzchniowo-aktywnej decydujący wpływ na potencjał powierzchniowy wody mają dipole wodne zorientowane na powierzchni. Woda znajduje się zawsze nad powierzchnią swobodną w postaci wodnych dipoli, które kondensują się na powierzchni i które w tej samej liczbie parują z cieczy oswabdzając się z nasocjującego działania skondensowanej wody. W czasie parowania oraz kondensacji ulegają one orientacji i to w myśl zasad elektrostatyki swym najgęstszym polem ku ośrodkowi o wyższej stałej dielektrycznej. Po opuszczeniu przez dipol fazy gazowej w znacznym stopniu traci on energię pola elektrycznego. Nad powierzchnią swobodną wody dipole posiadają znaczną energię pola i w tym miejscu są w stanie utworzyć warstwę zorientowanych cząsteczek. Zablokowanie powierzchni wody cząsteczkami

substancji obcej powinno obniżyć skok potencjału wskutek zmniejszenia liczby dipoli wody poruszających na powierzchni swobodnej. Wystarczającą jest orientacja $1/20$ dipoli dla uzyskania stałego PFW przy stanie równowagi dynamicznej parowania i kondensacji. Kamiński z naciskiem podkreśla, że dodatnie pole elektryczne leży po stronie roztworu, ujemne zaś po stronie powietrza wskutek orientacji dipoli wodnych. Taką koncepcję tłumaczy fakt, że małe ilości substancji powierzchniowo-czynnej zmieniają znacznie PFW, natomiast jony, unikając powierzchni swobodnej, wpływają na wielkość potencjału powierzchniowego wody w nieznacznym stopniu.

Porównując z danymi Frankina na temat wielkości χ_{ho} rzędu $0,1-0,2$ V, Kamiński [80] stwierdza, że wielkość tę obniży do zera większość badanych substancji już przy stężeniu 10^{-4} M. Takiego faktu jednak Kamiński nie stwierdził na drodze doświadczalnej. Własny pogląd na wielkość χ_{ho} ustalił Kamiński na drodze ekstrapolacji do zerowej wartości funkcji $\Delta V = f(\zeta)$, gdzie

ΔV - SEM ogniwa Hearick'a w układzie:



uzyskując wartość $\chi_{ho} = 1,0$ V. Należy zaznaczyć, że w dyskusji nad stałą dielektryczną granicy faz Kamiński kategorycznie odrzuca przyjęte dla niej wartości makroskopowej stałej D wody, jak i powietrza czy też stałej D dla substancji powierzchniowo-czynnej.

Koncepcja jednolitej stałej dielektrycznej dla granicy fazy ciekłej i gazowej pomija stopniową zmianę gęstości i stałej D , które są przyczyną deficytu jonów blisko powierzchni swobodnej roztworu. Ponadto solwatowane jony pochłaniając do warstwy powierzchniowej przeważnie nie tracą swojej otoczki solwa-

tacyjnej. Pojawienie się jonu na powierzchni swobodnej roztworu PSR powoduje, że między jonem a fazą gazową znajduje się przynajmniej jedna cząsteczka rozpuszczalnika. Wg Jarvis'a i Scheiman'a /39/ warstwa rozpuszczalnika ma wówczas grubość od 3-5 Å.

Inną metodą obliczania wartości χ_{H_2O} jest jej określenie na podstawie znajomości wartości swobodnej rzeczywistej energii solwatacji. Case i Parsons /118/ dochodzą do wniosku, że wartości rzeczywistych swobodnych energii hydratacji protonu w wodzie wahają się w granicach:

od $\Delta G_r = -258$ kcal/gjon co daje $\chi_{H_2O} = -0,1$ V

do $\Delta G_r = -263$ kcal/gjon co daje $\chi_{H_2O} = +0,1$ V

Składają się oni do przyjęcia poglądu o dodatniej wartości χ_{H_2O} wychodząc zarówno z ujętych wartości $d\chi/dt$ określonych przez Frumkina /62/, jak i z porównaniem wartości 1.

TABELA II

Wartości χ_{H_2O} wg różnych autorów

Autor	χ_{H_2O}	Autor	χ_{H_2O}
Pasquill Chalmers /59/	0,26 V	Passoth /60	0,26 do 0,32 V
Misoczenko i Kuist /26/	-0,3 do 0,1 V	Verwey /30/	-0,48 V
Strehlow /58/	-0,36 V	Rush /57/	-0,3 V
Frumkin	0,1 V	Kamieński /80/	1,0 V
Jafa	do		
Germes /62/	0,2 V		
Hallivell	-0,4 V	Case Parsons /118/	-0,1 V do 0,1 V
Nyburgh /34/			

4.2. Wpływ jonów nieorganicznych na potencjał powierzchniowy wody

Wspomniano już wielokrotnie, że poszczególne jony są związane ze skutkiem solwatacji i wciągane w głąb roztworu. Zjawisko to powoduje zmianę orientacji dipoli wodnych na powierzchni bez względu na sposób zorientowania ich w czystym rozpuszczalniku. Wpływ jonów na zmianę PPW może wynikać z dwóch przyczyn:

- 1 różnicy potencjałów w warstwie elektrochemicznej na swobodnej powierzchni roztworu przed i po wprowadzeniu elektrolitu .
- 2 zmiany uprzywilejowanej orientacji cząsteczek wody wywołanej obecnością elektrolitu.

Większość nieorganicznych soli i kwasów powoduje dodatni wzrost wartości χ_{ko} . Badania nad tym problemem prowadzone były już przez Frumkina /119/ w roku 1924. Dokonując pomiarów SEM ogniska Henrick'a stwierdził on, że wzrost PPW na 1 mol rozpuszczonej substancji wynosi odpowiednio dla KF, KCl, KJ, NaClO_4 , KCNH_2 : -2, 2, 27, 48, 53 mV. Widać, że potencjał powierzchniowy zaczyna bardziej wzrastać wraz ze wzrostem zdolności anionu do adsorpcji na powierzchni fazy ciekłej. Wpływ kationu jest mniejszy i np. wzrost PPW żelowych roztworów LiCl, NaCl, KCl, CaCl wynosi odpowiednio 13, 9, 6, 3 mV.

Jarvis i Scheinman /39/ przeprowadzili badania zmian potencjałów powierzchniowych wodnych roztworów elektrolitów metodą sondy promieniotwórczej z dokładnością do 1 mV. Graficzną postać wyników Jarvis'a i Scheinman'a podaje w oryginalnej postaci na rysunkach 3, 4 i 5.

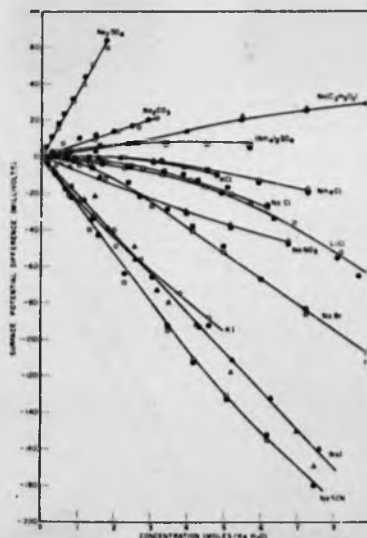


Figure 1a. Surface potential difference vs. solution concentration for aqueous solutions of inorganic electrolytes. Electrolytes with monovalent cations.

Fig. 3

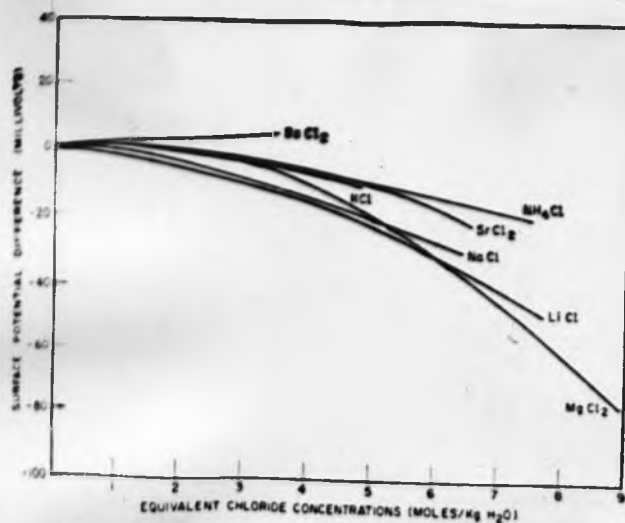


Figure 2. Surface potentials of various chloride salt solutions as a function of chloride concentration (mole-equivalents of Cl^- per kg of water).

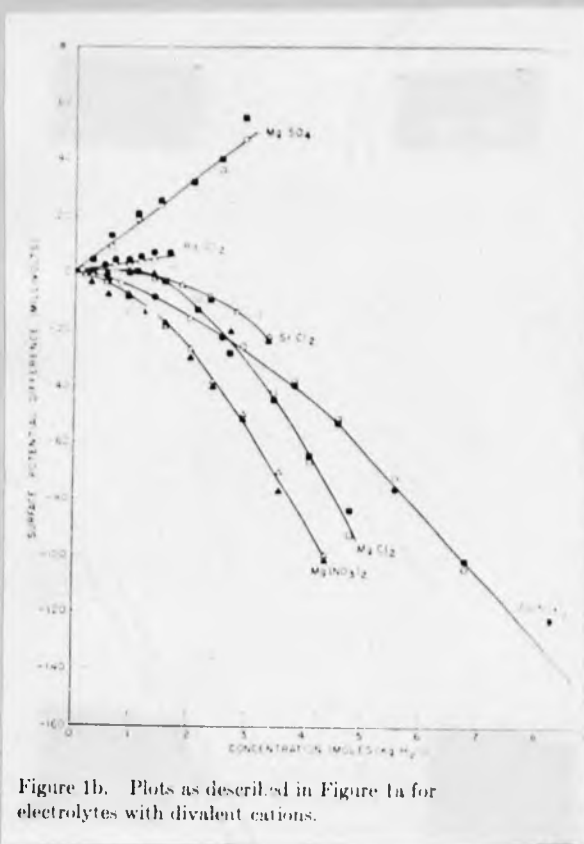


Figure 1b. Plots as described in Figure 1a for electrolytes with divalent cations.

Rys.5

Jarvis i Scheimman /39/ podają szeregi jonów w zależności od ich wpływu na :

kationy 1-wartościowe $K^+ \sim NH_4^+ > Na^+ > Li^+$

kationy 2-wartościowe $Ba^{++} > Sr^{++} > Mg^{++}$

aniony $SO_4^{--} > CO_3^{--} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-$

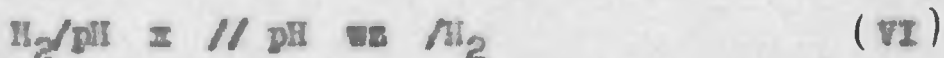
Ogólnie rzecz biorąc wpływ anionów na $\chi_{m,0}$ jest zdecydowanie większy od wpływu kationów. Wiąże się to prawdopodobnie ze znacznie większą wartością energii hydratacji anionów.

4.3. Wpływ kwasów nieorganicznych na potencjał powierzchniowy wody

Kwasy mineralne oddziałują na PFW znacznie intensywniej w porównaniu z ich solami. Randles /61/ podaje, że ze wzrostem stężenia kwasu wynoszącym 1 mol/kg kwasy: HCl , HNO_3 , HJ , HClO_4 powodują wzrost $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ odpowiednio o wartości: 23, 48, 61, 82 mV. Wyjaśnienia tego faktu Randles szuka w silniejszym odrychaniu jonu hydronowego od powierzchni wody w porównaniu z alkalicznymi kationami, co daje dla analogicznego anionu większą różnicę potencjałów warstwy elektrochemicznej. Fakt znacznego podwyższenia $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ można również tłumaczyć uprzywilejowaną orientacją jonu H_3O^+ (końcem OH na zewnątrz) lub uprzywilejowaną orientacją pary jonowej lub kowalentnych cząsteczek kwasu blisko powierzchni /61/.

Franklin, Joffe i Geronics /62/ podają dla kwasu solnego analogiczne wartości bezwzględne, ale przeciwnie oceniają znak.

Rybkin i Szewczenko /121/ w zupełnie odmienny sposób podosłali do zagadnienia wpływu jonów H^+ na PFW próbując określić w nowy sposób kwasowość roztworów. Wyszli oni z założenia, że elektrometryczne określenie kwasowości oparte na pomiarze SEM ogniw typu:



tylko w przybliżony sposób charakteryzuje kwasowość roztworu ze względu na wpływ aktywności anionów na mierzoną SEM ogniw.

Stosując ogniwo Kenrick'a w układzie:



gdzie: $\text{p } a_{\text{H}^+}^{\text{R}} = - \lg a_{\text{H}^+}^{\text{R}}$; $a_{\text{H}^+}^{\text{R}}$ - oznacza rzeczywistą aktywność jonów wodorowych w roztworze.

Różnicę kwasowości między dwoma roztworami określili równaniem:

$$\Delta p a_{H^+}^P = z F \varepsilon_{VII}/2,3 RT \quad (4.2)$$

gdzie: ε_{VII} - kompensacyjny efekt ogniwa (VII)

Należy tu zaznaczyć, "efektem kompensacji Rybkin i Szewczenko nazywali SMI potrzebą do skompensowania różnicy potencjałów między dwoma przewodzącymi ciałami stykającymi się ze sobą z wytworzeniem różnicy potencjałów Volty. Toteż w ich rozumowaniu zjawisko kompensacyjne ogniwa (VII), a nie różnice potencjałów Volty, są proporcjonalne do zmian rzeczywistych potencjałów naładowanych cząstek wpływających na stan powierzchni swobodnej roztworów. Wartości liczbowe funkcji $p a_{H^+}^P$ wyznaczone na podstawie równania (4.2) będą wg Rybkina dobrze charakteryzować kwasowość roztworu przy założeniu, że kwasowość roztworu wzorcowego jest znana. Przy pomiarach kwasowości roztworów o znacznym stężeniu Rybkin i Szewczenko /121/ stosowali stabilizację powierzchni swobodnych kwasem enantowym lub alkoholem nonylowym i heptylowym. Stosowanie kwasu enantowego dawało rozbieżność dla małych stężeń np. kwasu solnego. Wiąże się to z dysocjacją słabego kwasu enantowego.

4.4. Wpływ substancji organicznych na potencjał powierzchniowy wodnych roztworów elektrolitów

Badaniem wpływu organicznych substancji powierzchniowo- czynnych na zachowanie się swobodnej powierzchni roztworów elektrolitów poświęcono stosunkowo najwięcej uwagi.

Badania te obejmują następujące zagadnienia:

- 1 wpływ struktury substancji powierzchniowo-czynnych na PPW i roztworów elektrolitów
- 2 poszukiwanie korelacji pomiędzy wpływem substancji organicznych na zmiany γ_r i na zmianę napięcia powierzchniowego wody
- 3 określanie stałych dysocjacji elektrolitów organicznych na podstawie zmian PP
- 4 poszukiwanie podobieństwa pomiędzy granicami faz rtęć/roztwór i roztwór/powietrze
- 5 obliczanie zmian swobodnej energii solwatacji substancji organicznych w roztworach

Podział ten, podobnie jak wszystkie klasyfikacje typu formalnego, ma jedynie na celu jaśniejsze ujęcie omawianego materiału.

Ponadto w części tej zostanie omówiony jedynie wpływ substancji organicznych nie miesających się z wodą (względnie źle rozpuszczalnych) lub miesających się w sposób ograniczony. Substancje dobrze miesające się, tj. takie jak metanol, etanol, kwas mrówkowy zostaną omówione w rozdziale o badaniu potencjałów powierzchniowych rozpuszczalników miesanych.

4.4.1. Wpływ struktury substancji powierzchniowo-czynnej na PPW i roztworów elektrolitów

Jeżeli na powierzchni wody znajduje się substancja powierzchniowo-czynna, wówczas wypiera ona z granicy faz potencjalotwórcze dipole wodne. Powstaje warstwa monomolekularna zmienia różnicę potencjałów na okładkach kondensatora płaskiego wytworzonego na powierzchni swobodnej.

Kamieniski, Zapier i współpracownicy /64-117/ oraz Wakmundzki /122/ podkreślają wpływ wielkości i asymetrii cząsteczki związku organicznego na potencjał powierzchniowy (stosując określenie - potencjał dielektryczny) i napięcie powierzchniowe na granicy faz. Wzrost wielkości cząsteczki o grupy niepolarno zwiększa na ogół zmiany PP i napięcia powierzchniowego.

Franklin /119,123/ próbował tłumaczyć zachowanie się cząsteczek związków alifatycznych przy przejściu od metanolu, etanolu i innych alkoholi do eterów i od kwasów do ich soli stwierdzając, że wzrost χ_{H_2O} zależy od długości łańcucha węglowego. Franklin podaje pewne założenia co do zmiany orientacji cząsteczek przy przejściu od połączeń alifatycznych do aromatycznych /123/. Zakłada on, że w np. w przypadku fenoli istnieją dwie graniczne możliwości położenia cząsteczki:

- pierścień i grupy OH leżą płasko na powierzchni
- pierścień ustawiony jest prostopadle, przy czym grupa funkcyjna jest "zatopiona" w wodzie.

rozważając położenie chlorowca jako grupy funkcyjnej

Kamieniski /81,83/ i Franklin /119,123/ stwierdzając, że chlorowce powodują silne obniżenie PP, a nawet zmianę jego znaku.

Grupa $-COOH$ powoduje silniejsze obniżenie PP niż grupa $-OH$, czyli jest od niej bardziej hydrofilna.

Izomeria podstawników w pierścieniu benzenowym połączeń aromatycznych gra również dużą rolę dla cząsteczek typu $X-\langle \text{benzene ring} \rangle-Y$. Jej wpływ na zmianę χ_{H_2O} jest wg Kamieniskiego i współpracowników uśredniany jako:

orto > meta > para

Tenadto szkoła Kamieniskiego prowadziła obszernie badania nad wpływem substancji fizjologicznie czynnych i regulatorów wzrostu roślin na PPW /80,83,85,95/. Prowadzone były również

badania nad wpływem związków heterocyklicznych oraz alkaloidów /74,75,84,88,91,114,115/ z punktu widzenia zarówno wpływu budowy izomerów na PFW jak i charakteru oddziaływania fizjologicznego. Badano również wpływ na PFW term acil- i nitro- parafin alifatycznych /110/, nityli alifatycznych /116/, kationów i anionów amfifatycznych /103/, amfolitów i zasad organicznych /72,97,104,112,125/ oraz sześcili /72,97/.

Prace te, mające w zasadzie określanie tzw. "krzywych infleksji" i korelacji napięcie powierzchniowe-potencjał pow. ograniczają się w zasadzie do jakościowego omówienia wpływu podstawników na χ_{nw} . Uogólnienie badanych zjawisk jest utrudnione olbrzymią rozpiętością typów związków i szerokim zakresem stosowanych stężeń substancji.

Pomiarom zmian potencjału powierzchniowego poddano także roztwory zawierające jako substancje powierzchniowo czynne alkohole alifatyczne częściowo rozpuszczające się w wodzie takie jak: n- i iso-butanol /105,126/, heksanol, heptanol, oktanol nonanol i dekanol /127/ stwierdzając we wszystkich przypadkach podwyższenie wartości χ_r .

4.4.2. Badania korelacji pomiędzy zmianami napięcia powierzchniowego i potencjału powierzchniowego fazy ciekłej pod wpływem substancji powierzchniowo-czynnych

Poszukiwania ilościowej zależności pomiędzy zmianami PFW i wolnych roztworów mocnych elektrolitów a zmianami napięcia powierzchniowego pod wpływem substancji powierzchniowo-aktywnych stanowią od dawna przedmiot badań. Porter /128/ stosował metodę kondensatora dynamicznego dla "aktywnych błonek" utworzonych

na swobodnej powierzchni wody przez kwas α -aminostearynowy, stearynowy i heptadecylaminę. Prowadził badania przy zmiennym pH stwierdzając we wszystkich przypadkach zmniejszenie napięcia powierzchniowego i zwiększenie wartości χ_{H_2O} .

Szkółka Kamińskiego /64-117/ poświęciła temu zagadnieniu wiele uwagi. Rozpoczął tę pracę badania Kamińskiego na wpływem chinoliny na przy zmiennym pH /81/ oraz badania Kamińskiego i Gosińskiego /83/ nad wpływem chininy na wartość χ_{H_2O} .

Kamiński /80/ podaje spis 167 substancji poddanych badaniom. Oprócz tego, na podstawie innych prac, autor niniejszej pracy zestawił w tablicy statystycznej dane dotyczące 140 substancji powierzchniowo-czynnych. Tablicy tej, ze względu na jej rozmiary i roboczy charakter, nie zamieszcza się w niniejszej pracy.

Badania Kamińskiego i jego uczniów doprowadziły do sklasyfikowania substancji powierzchniowo-aktywnych na dwie zasadnicze grupy /94/:

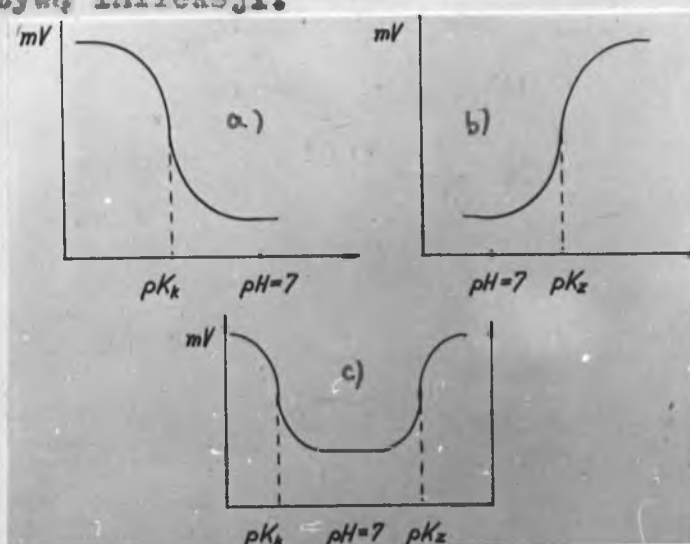
- I. substancje, które przy wzroście stężenia wraz ze zmniejszeniem się napięcia powierzchniowego wody wywołują równoczesne obniżenie wartości χ_{H_2O} . Substancje te zostały określone mianem "klasycznych",
- II. substancje, które ze wzrostem stężenia obniżają napięcie powierzchniowe i powodują podwyższenie wartości χ_{H_2O} (oczywiście wobec przyjętej przez Kamińskiego wartości $\chi_{H_2O} = 1,0V$).

Ze wspomnianej tablicy roboczej wynika, że oprócz tych dwóch grup istnieją nieliczne substancje wywołujące ze wzrostem stężenia obniżenie napięcia powierzchniowego przy równoczesnym zmianym wpływie na wartość χ_{H_2O} /101, 103/, lub wcale na χ_{H_2O} nie wpływające /82, 108/.

4.4.3. Określanie stałych dysocjacji organicznych elektrolitów na podstawie zmian potencjału powierzchniowego roztworu

Do określenia wielkości stałych dysocjacji słabych elektrolitów organicznych Kamiński i jego współpracownicy /64-117/ stosowali ogniwo Benrick'a w układzie (V) str.26. Kamiński wyszedł z założenia, że zjonizowane związki organiczne wykazują najmniej aktywność powierzchniową. Zmieniając pH roztworu doprowadza się przeprowadzenia substancji organicznej w stan zjonizowany lub przeprowadza się związek w stan niejonowy. Wychodzi to gwałtowny skok Π badanego roztworu elektrolitu.

Ponieważ logarytm odwrotności stałej dysocjacji, w równowadze stężeń soli - kwas org. (lub zasada), równy jest wartości pH więc szukana wartość można znaleźć na podstawie punktu przecięcia krzywej EM ogniwa $= f(\text{pH})$. Krzywą tego typu nazywał Kamiński krzywą infleksji.



Rys.6 Krzywe infleksji wg Kamińskiego

- a) dla kwasów organicznych
- b) dla zasad organicznych
- c) dla amfoterytów

Określone w ten sposób wartości pH różniły się prawie we wszystkich przypadkach o 10-15% od wartości literaturowych

4.4.4. Poszukiwanie podobieństwa pomiędzy granicami faz rtęć/roztwór elektrolitu i roztwór elektrolitu/powietrze

Badania nad wpływem adsorpcji substancji na granicach
faz roztwór/powietrze i roztwór/rtęć w punkcie ładunku zerowego
(ξ^0) prowadzili głównie Franklin /134,135/, Gerowicz /130-133/
i Danaskin /136,137-140/. Autorzy ci dokonali pomiarów krzywych
elektrokapilarnych dla rtęci, pomiarów zmian napięcia powierzchni-
wego na wspomnianych granicach faz, pomiarów krzywych pojemności
różniczkowej i pomiarów zmian Π metodą Kenrick'a lub metodą
jonizacyjną. Jako elektrolity podstawowe stosowane były wodne
roztwory Na_2CO_3 , NaF i HCl . Użyto szeregu związków organicznych
wykazujących adsorpcję na granicach wspomnianych faz.

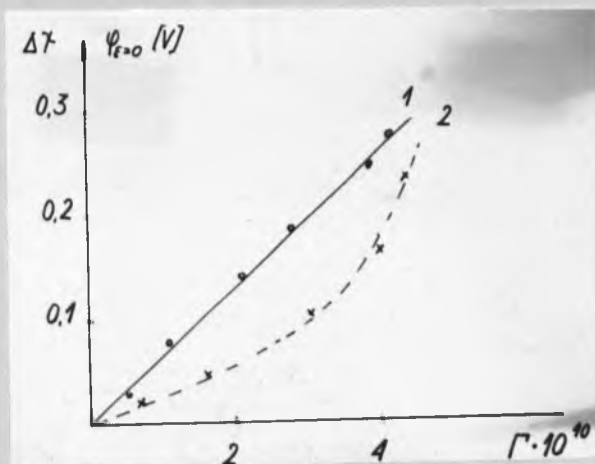
Dla potencjału na granicy faz roztwór/rtęć przyjmowano
wartość potencjału maximum krzywej elektrokapilarnej dla rtęci,
a więc wartość potencjału ładunku zerowego rtęci (ψ_{ξ^0}).

Uzyskane wyniki dla obydwu badanych granic faz określa-
li wspomniani wyżej autorzy w funkcji natężenia powierzchniowego
obliczonego z równania Gibbsa.

Takie powiązanie pozwala na wyciąganie wniosków w oparciu
o teorię budowy warstwy elektrochemicznej, a w tym konkretnym
przypadku o jej frankinowski model dwóch kondensatorów połą-
czonych równolegle.

Proste cząsteczki związków alifatycznych orientują się
na granicach faz polarną grupą w stronę wody, a łańcuchem węgle-
wodorowym w stronę rtęci lub powietrza. Przy dużych stopniach
zapełnienia powierzchni charakter orientacji alkoholi i kwasów

(do sześciu atomów węgla w cząsteczce) nie zmienia się w sposób istotny przy przejściu od rtęci do powietrza.



Rys.7 Zależność adsorpcyjnych skoków potencjału dla n-propenu (roztwór podstawowy - wodny roztwór $2 \cdot 10^{-3}$ n NaF) wg Izmałowa / 135/
1 - granica faz roztwór/powietrze
2 - granica faz roztwór/rtęć w punkcie ładunku zerowego

Należy zaznaczyć, że taka orientacja pociąga za sobą wypchnięcie z powierzchni granicznej cząsteczek rozpuszczalnika. Oznacza to, że zysk energii swobodnej, wynikający z efektu zetknięcia się powierzchni rtęci z węglowodorową częścią cząsteczki (najczęściej z grupami $-CH_3$), niezbędny do wypchnięcia cząsteczek wody z powierzchni granicznej, jest kompensowany stratą energii swobodnej przy wypychaniu cząsteczek wody. Jest to pogląd przybliżony, ponieważ takiego rozumowania nie można zastosować w przypadku odkształcania cząsteczek położonych płasko na powierzchni granicznej.

Płaskie położenie cząsteczek na powierzchni granicznej jest możliwe w przypadku małego stopnia zapelnienia powierzchni lub w przypadku cząsteczek nie dysponujących silną grupą polarną. W tym wypadku zeznaczać się będzie znaczne obniżenie wartości $\Delta\psi_{eo}$ w stosunku do $\Delta\psi_r$ w funkcji natężenia powierzchniowego Gibbsa.

Elektrostatyczne podejście do zagadnienia i oprowa-
nie zmiany potencjału ładunku zerowego metalu (w przeniesieniu
na granicę faz roztwór/powietrze) do zmiany struktury warstwy
elektrochemicznej poprzez wypchnięcie dipoli wodnych, nie tłumaczy
skoków potencjału powyżej 0,5 V. Przyjęta przez Kanienskie-
go /90/ wartość $\chi_m \approx 1,0$ V prowadzi z kolei do niemożliwych do
przyjęcia wartości energii hydratacji jonów /140/.

Położenie cząsteczki na powierzchni granicznej jest
związane również z długością cząsteczki związku alifatycznego
i liczbą grup funkcyjnych. Stwierdzono barziej płaskie poło-
żenie cząsteczek wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowod-
rowego, a więc w konsekwencji - ich słabsze oddziaływanie na
potencjał powierzchniowy roztworu ($\Delta \chi_r < \Delta \phi_{eo}$). Odwrotny
wpływ na wzrost liczby grup funkcyjnych.

Położenie cząsteczek substancji aromatycznych i hetero-
cyklicznych jest, na powierzchni granicznej, z reguły płaskie.
Wpływ tych substancji na właściwości elektryczne powierzchni
granicznych związane jest z oddziaływaniem elektronów π
z metalem, a szczególnie z naładowanym dodatnio, jak również
z kationami znajdującymi się w roztworze elektrolitu.
Dla powierzchni granicznej roztwór/rtęć jest to szczególnie
wyraźne przy małych stężeniach elektrolitu. Ze wzrostem tego
stężenia cząsteczki związków aromatycznych zmieniają swoje
położenie z płaskiego na zorientowane pod pewnym kątem, lub
przyjmują położenie prostopadłe do powierzchni.

Gerowicz /130/, Case i Parsons /38/ stwierdzili, że
kationy rtęciowe i srebrne wykazują anormalne powinowactwo do
antracenu i chryzenu, w porównaniu z innymi kationami. Tłumaczą
to tworzeniem kompleksów typu $ArMe^+$.

Franklin /135/ przypuszcza, że podobnie zachowywać się

będą cząsteczki związków heterocyklicznych, aczkolwiek brak jest danych doświadczalnych dotyczących zmian potencjału na powierzchniach granicznych np. dla pirydyny.

4.5. Potencjał powierzchniowy rozpuszczalników niewodnych i mieszanym

W rozdziale tym przedmiotem rozważań będą takie rozpuszczalniki jak: kwas mrowkowy i octowy, metanol, etanol, n-butanol, aceton, acetonitryl, formamid i dimetyloformamid (DMF) oraz ich mieszaniny z wodą.

Z badań Frankina /62/ wynika, jak wspomniano, że współczynnik $d\gamma/dt$ dla wody ma wartość ujemną, a więc potencjał powierzchniowy ma znak dodatni, natomiast dla etanolu zaobserwowano przeciwną zależność. Frankin obliczył dla wody $d\gamma/dt = -0,082V/1^\circ$ i dla etanolu $d\gamma/dt = 0,302V/1^\circ$. Obliczona w ten sposób różnica potencjałów powierzchniowych wynosi:

$$\gamma_{H_2O} - \gamma_{Et}^* = 0,388 V$$

co zgodne jest z wielkością doświadczalną uzyskaną na podstawie pomiarów SEM ogniwa Kenrick'a w układzie (IV) str. 24 przy $t_1 = t_2$. Wartość doświadczalna wynosiła 0,378 V.

Przyjmując, że potencjał powierzchniowy rozpuszczalników niewodnych powinien mieć znak ujemny, w stosunku do dodatniego

Frankin nie potrafi wyjaśnić przyczyn uzyskania ujemnego współczynnika $d\gamma/dt$ dla acetonu.

Z. Görlich przeprowadziła badania potencjałów powierzchniowych stosując ogniwo Kenrick'a typu (V) str. 25 dla mieszanin etanol-woda, dioxan-woda i etanol-dioxan i uzyskała wartość

$\gamma_{\text{H}^+}^* = -0,38 \text{ V}$ w stosunku do wolnego $\text{O},1\text{N}$ roztworu HCl .

Wartości mierzonej SEM rosną gwałtownie do zawartości ok. 7% molarowych etanolu, by przy większych zawartościach etanolu osiągnąć mniej więcej stałe wartości. Podobnie zachowuje się mieszanina dioksan-woda, natomiast mieszanina dioksan-etanol nie wykazuje większych zmian EM w szerokim zakresie stężeń /65,66,71/.

W najbardziej wszechstronny sposób do zezainienia właściwości powierzchni rozpuszczalników mieszanych podszli Rabin /141/, Rabinowicz /142/, Gaboriaud /143/ oraz Case i Parsons /38,118/.

Wykonali oni pomiary SEM ogniwa Kenrick'a w układzie:
 $\text{Ag}, \text{AgI} / \text{HX}(\text{m}) / \text{powietrze} / \text{HX}(\text{wz}) / \text{AgCl}, \text{Ag}$ (VIII)

przy równoczesnych pomiarach SEM ogniwa bez przenoszenia:



by w rezultacie otrzymać SEM ogniwa Kenrick'a w układzie:



Różnice potencjałów Volty powstające między roztworem wzorcowym i badanym, połączonymi ze sobą przy pomocy dwóch jednakowych elektrod wodorowych (IX) są proporcjonalne do różnicy rzeczywistych energii solwatacji:

$$\Delta \psi = \frac{\Delta G_r^{(\text{H}^+)}}{F} \quad (4.3)$$

Analogicznie można potraktować zmianę rzeczywistych energii swobodnej solwatacji anionów.

Stosując w ogniwie Kenrick'a (IX) rozpuszczalnik niewodny lub mieszany otrzymać można zmiany rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów przy przeniesieniu ich z jednego rozpuszczalnika do drugiego /141,38,118/.

Ponieważ równocześnie zmiana rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jonów jest proporcjonalna do zmian rzeczywistych aktywności jonów, więc dla ogniwa (IX):

$$\Delta G_r^{(H^+)} = RT \ln \frac{a_{(H^+)}^p (wz)}{a_{(H^+)}^p (bad)} \quad (4.4)$$

gdzie $a_{H^+}^p$ rzeczywista aktywność jonów wodorowych w roztworze

Na tej podstawie Rybkin /141/ wyznaczył wartości rzeczywistych stężeniowych współczynników aktywności w wodzie, mieszaninach metanol-woda i etanol-woda jonów wodorowych i chlorkowych. W analogiczny sposób Rybkin podjął próbę określania rzeczywistej aktywności jonów wodorowych w mieszaninach kwasu mrowkowego z wodą w zakresie stężeń od 0-99,9% molowych HCOOH /129/. Rybkin i Karpienko /129/ stwierdzili, że wartości $p a_{H^+}^p$ dla mieszanin HCOOH z wodą, bez dodatków powierzchniowo-aktywnych, są różnicą czynnika objętościowego i powierzchniowego. W układzie ogniwa Kenrick'a zawierającego wodne roztwory HCl wartości $p a_{H^+}^p$ były sumą tych czynników. Wartość potencjału powierzchniowego kwasu mrowkowego ustala się wg Rybkina przy zawartości ok. 50% molowych HCOOH.

Pomiary zmian rzeczywistej swobodnej energii solwatacji na drodze wyznaczenia zmian potencjału powierzchniowego prowadzili wielokrotnie już cytowani Case i Parsons /38, 112/. Stosowali oni ogniwo Kenrick'a w układzie:

$Ag/AgNO_3(m) \text{ w wodzie } /H_2/AgNO_3(m) \text{ w acetonitrylu}/Ag(X)$
dla obliczenia zarówno zmian rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jonu Ag^+ w acetonitrylu, jak i $4(\gamma_{H_2O} - \gamma_{Ag}^*)$.

W ogniwie tym zastosowali strumień azotu pozbawionego tlenu i wilgoci. Dla obliczenia wartości zmian $\Delta G_{r_{Ag}}^{(Ag^+)}$ Parsons stosował równanie:

$$E = (\Delta G_{r_{Ag}}^{(Ag^+)} + RT \ln a_{Ag}^+) - (\Delta G_{r_{H_2O}}^{(H_2O)} + RT \ln a_{H_2O}) \quad (4.5)$$

gdzie: E - EMK ogniwa (X) ekstrapolowana do zerowej szybkości reakcji cieczy w strumieniu

$\Delta G_{AN}^{(Ag^+)}$ - rzeczywista energia swobodna solwatacji jonu Ag w acetonitrylu

a_{Ag}^* - aktywność jonu Ag w acetonitrylu

Różnica rzeczywistych swobodnych energii solwatacji jonu srebrnego w wodzie i acetonitrylu wynosi:

$$1/F(\Delta G_{AN}^{(Ag^+)} - \Delta G_{H_2O}^{(Ag^+)}) = 0,440 \pm 0,010 \text{ V}$$

lub po przeliczeniu:

$$\Delta G_{AN}^{(Ag^+)} - \Delta G_{H_2O}^{(Ag^+)} = 10,1 \pm 0,2 \text{ kcal/gjon}$$

wskazuje, że jon Ag ma większą rzeczywistą energię swobodną solwatacji w acetonitrylu niż w roztworze wodnym. Case i Parsons /38/ dochodzą do wniosku, że różnica potencjałów powierzchniowych wynosi:

$$\chi_{H_2O}^* - \chi_{AN}^* \approx 0,3 \text{ V}$$

co z jednej strony świadczy o małej wielkości PPW (zgodzają się oni z danymi Frumkina), a z drugiej strony świadczy o ujemnej wartości $\chi_{CH_2CN}^*$ w stosunku do wody.

Autorzy ci podali również wartość rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jonu Ag^+ w acetonitrylu:

$$\Delta G_{AN}^{(Ag^+)} = - 124,5 \pm 0,7 \text{ kcal/gjon}$$

i szacują wartość

$$\chi_{AN}^* = 0,10 \pm 0,06 \text{ V}$$

Odpowiada to preferencji orientacji powierzchniowej dipola acetonitrylowego dodatnim końcem ku fazie gazowej.

W analogiczny sposób Case i Parsons /119/ obliczyli rzeczywiste energie swobodne solwatacji jonów w metanolu stosując ekstrapolację zależności wartości potencjału kompensacyjnego ogniwa Kenrick'a od logarytmu aktywności jonu w badanym roztworze. Uzyskane w ten sposób wartości leżą w pobliżu

krzywej o nachyleniu 2,3 RT/F, co skłania do przypuszczeń, że potencjał powierzchniowy badanego rozpuszczalnika nie zależy od stężenia elektrolitu. Odchylenie od tej prawidłowości następuje w granicach 95-100% molowych alkoholu.

Na podstawie uzyskanych wyników Case i Parsons /118/ określają różnice potencjałów powierzchniowych:

oraz $\chi_{CH_3OH}^* - \chi_{H_2O} = - 0,31 \text{ V}$

$$\chi_{C_2H_5OH}^* - \chi_{H_2O} = - 0,38 \text{ V}$$

Ostatnia wartość zgodna jest, jak widać, z wynikami Frankina i Z.Šörllich /65,66,71/.

Case i Parsons /38,118/ zgadzają się z modelem jednowarstwowym budowy swobodnej granicy faz. Wyniki dla metanolu pokazują, że stężenie powierzchniowe metanolu rośnie gwałtownie do 80% całkowitej monowarstwy, podczas gdy frakcja molowa w masie rośnie do 0,3. Wzrost objętości molowej powoduje wg Parsonsa ujemną zmianę w składzie powierzchni.

Sugeruje to wniosek, że w przypadku rozpuszczalników mieszaných najistotniejszy wpływ na potencjał powierzchniowy będą miały niewielkie domieszki rozpuszczalnika niewodnego, natomiast niewielkie domieszki wody do rozpuszczalnika niewodnego powodują istotne zmiany wewnątrz roztworu.

TABELA III

Wartości różnic potencjałów powierzchniowych

Rozpuszczalnik	$\chi_{H_2O} - \chi_M^*$ / V /
CH ₃ OH	0,3
CH ₃ OH	0,31
C ₂ H ₅ OH	0,38
HCONH ₂	0,047

5. METODA SPŁYWOWA POMIARU RÓŻNICY POTENCJAŁÓW VOLTY

Pomiary różnicy potencjałów Volty są obecnie stosowane jako jedno z podstawowych środków informacji o stanie powierzchni rozdzielnicy fazy.

W przypadku pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów dwóch faz stałych konieczny jest warunek zróżnicowania ich poziomów Fermiego, a co za tym idzie - możliwość przepływu elektronów z jednej fazy do drugiej /2,144,145/.

Najczęściej do pomiarów krp na granicach faz metal-metal, metal-półprzewodnik, metal-stała substancja niemetaliczna, metal-gaz stosowana jest metoda kondensatorowa opracowana przez Kelvina /146/ i udoskonalona przez Zisman /147/. W zależności od kierunku prowadzenia badań stosowano różne modyfikacje tej metody /147-159/. Należy zaznaczyć, że metodę tę stosuje się również do pomiarów krp na granicy fazy ciekłej /120,128,160-163/.

Ponadto do pomiarów krp stosuje się metody: jonizacyjną /2,39,99,100,145/, termoelektronową i fotoelektronową /145/.

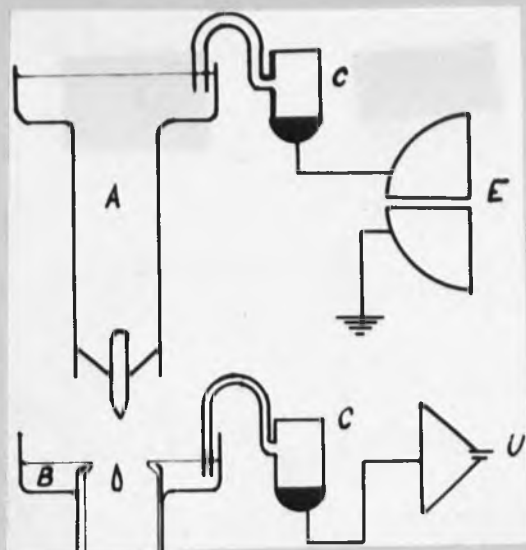
Do pomiarów krp dwóch faz ciekłych stosuje się głównie metodę spływową, swaną inaczej metodą Kenrick'a.

Kenrick /13/ zaproponował ogniwo o układzie:

Elektroda 1/roztwór 1/ powietrze /roztwór 2/elektroda 2
lub gaz
neutralny

Gdzie jeden z roztworów spływa laminarnie wewnętrzną powierzchnią rury, a drugi roztwór spływa strumieniem wzdłuż osi rury. Elektrody połączone są z miernikiem prądu stałego o wysokiej oporności wewnętrznej. Jedną z elektrod, traktowaną jako elek-

trodę odniesienia usiemia się lub włącza do obwodu kompensacyjnego. W literaturze spotyka się podzielnice zdania co do miejsca spływu roztworu odniesienia i roztworu badanego.



Rys. 8 Zasada działania metody spływowej

Koniecznym jest natomiast laminarny spływ obydwu roztworów i zapewnienie jednakowej szybkości spływu, szczególnie roztworu badanego. Parsons /38, 118/ ekstrapolował uzyskane wyniki do zerowej szybkości wypływu. Ponadto należy stworzyć warunki jednakowej wilgotności i temperatury w pomieszczeniu, w którym prowadzone są pomiary. Należy przestrzegać wysokiej czystości pomieszczeń, naczyń i odczynników. W przypadku stosowania atmosfery azotu lub innego gazu obojętnego, konieczne jest dokładne oczyszczenie wprowadzonego gazu.

Wszystkie te elementy wpływają na szybkość parowania rozpuszczalników, prężność ich par, a co za tym idzie na zmiany stałej dielektrycznej w przestrzeni pomiędzy roztworami. Zanieczyszczenia wpływają ponadto na stan powierzchni swobodnej roztworów.

Symetryczny układ roztworów pozwala na traktowanie ogniwa Kenrick'a jako kondensatora cylindrycznego o pojemności:

$$C = \frac{Q}{V_1 - V_2} = \frac{DL}{2 \ln R_2/R_1} \quad (5.1)$$

gdzie: Q - ładunek na okładkach kondensatora

D - stała dielektryczna

l - długość roboczych części strumieni

R_1, R_2 - promienie rury i strumienia wewnętrznego

$V_1 - V_2$ - różnica potencjałów pomiędzy okładkami /164/

Należy pamiętać, że do różnicy $V_1 - V_2$ dodaje się różnicę potencjałów stosowanych elektrod.

Wynika stąd, że dyskusja podjęta przez Rybkina /126, 127/ a Pytassen /105/ na temat prawidłowości wyników pomiaru wpływu alkoholi na $\Delta\gamma$ roztworu jest bezpodstawa. Zasadniczą sprawą w tej dyskusji było zagadnienie miejsca spływu roztworów badanych: po ściankach rury czy strumienia wzdłuż osi rury. W stosowanych przez dyskutantów układach pomiarowych różnica polegała zarówno na dokładności układu pomiarowego jak i wymiarach geometrycznych komórek pomiarowych. W takich warunkach należałoby podjąć dyskusję raczej nad uzyskanymi przez Rybkina i Pytassa wartościami zmian rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jonów, a nie nad wynikami pomiarów SEM.

Spływający strumień rozpryskuje się w swej dolnej części dając tzw. efekt Ball'a. Prawidłowo skonstruowane ogniwo Kenrick'a powinno zapewnić pomiar SEM pomiędzy cieczą spływającą po ściankach rury a laminarną częścią strumienia wewnętrznego (tzw. "roboczą część" strumienia) eliminując wpływ efektu Ball'a.

Do budowy ogniwa Kenrick'a stosowano rury wykonane przez waznie z różnych gatunków szkła, ale były podejmowane próby zastosowania rury niedzianej /83/.

Dobór elektrod jest w ogniwie Kenrick'a sprawą bardzo istotną. Dane literaturowe mówią o dwóch typach rozwiązań tego zagadnienia:

1) Stosuje się dwie dowolne, odwracalne elektrody tego samego typu (np. elektrody kalomelowe w 0,1 n KCl) i poprzez klucz elektrolityczny łączy je z roztworami badanym i wzorcowym /64-117, 62, 63/. Mierzona różnica potencjałów jest wówczas oceniana jako różnica potencjałów powierzchniowych ($\Delta\chi$) stosowanych roztworów.

2) Jedną z elektrod i jeden z roztworów, traktowane jako układ odniesienia, pozostają stałe w całej serii pomiarowej, natomiast elektroda zanurzona w roztworze badanym ma zmienny potencjał w zależności od składu rozpuszczalnika i stężenia elektrolitu. Wymaga to wprowadzić równoległego pomiaru SEM ogniwa bez przenoszenia w celu wyznaczenia potencjału normalnego elektrody badanej i współczynników aktywności stosowanego elektrolitu, ale pozwala na uwzględnienie oddziaływania rozpuszczalnika na elektrodę, jej potencjał na skutek zmian zachodzących w głębi rozpuszczalnika /14, 61, 121, 129, 141, 38, 118, 62, 63, 120, 126, 127, 143, 162, 165, 166/.

Bez względu na dobór roztworu odniesienia i dobór elektrod, kryterium dobrej pracy ogniwa Kenrick'a będzie zawsze dokładność i powtarzalność wyników. Wymaga to wysokiej dokładności w wykonaniu całości układu pomiarowego.

Należy zaznaczyć, że Śliwa i Zapiór /107/ zmodyfikowali metodę spływową stosując strumień poziomy płynący nad odnawiającą się powierzchnią cieczy. Modyfikacja ta nie wniosła nic nowego, a wyniki otrzymane gorsze w porównaniu z otrzymanymi metodą omówioną powyżej i metodą jonizacyjną.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

6. BUDOWA UKŁADU POMIAROWEGO STOSOWANEGO W NINIEJSZEJ PRACY

Skonstruowano zestaw pomiarowy do wyznaczania SEM
ogniwa Kenrick'a w układzie:



gdzie: (A) - wodny roztwór 0,1m KCl, spływający po
ściankach rury, traktowany jako roztwór
odniesienia

(B) - roztwór badany spływający wzdłuż osi rury

6.1. Aparatura szklana

Rura szklana o długości 200 mm i średnicy 36 mm,
wykonana ze szkła "Pyrex", zaopatrzona była w kołnierz
wypełniony stale roztworem odniesienia. W roztworze tym
zanurzony był kluczek elektrody kalomelowej. Wylot kołnierza
połączono polietylenowym węzłem ze zbiornikiem o po-
jemności 2 l umieszczonym 1,5 m powyżej naczynia pomia-
rowego. Poprzez układ regulacji spływa osiąganą żądaną
szybkość spływu roztworu po wewnętrznych ściankach rury.
W czasie wszystkich pomiarów dbano o laminarny spływ
roztworu odniesienia ze stałą jego szybkością.

Zbiornik o pojemności 160 ml zawierający badany
roztwór wykonano z tego samego gatunku szkła i zaopat-
rzono w kapilarę o średnicy 0,8 mm. Do roztworu badanego

zanurzona elektrodę chlorosrebrną. Wypływający kapilarny strumień rozpryskiwał się w odległości ok. 100 mm od wylotu kapilary. Roztwór ten wychwytywany był przez odbieralnik, którego wylot sięgał do końca roboczej części strumienia. Tę samą odbieralnik pozwalał na oddzielne zbieranie roztworu odniesienia. Taka konstrukcja aparatury szklanej pozwoliła na wielokrotne zawracanie roztworów celem wykonania serii pomiarów dla jednego roztworu.

6.2. Elektryczna aparatura pomiarowa

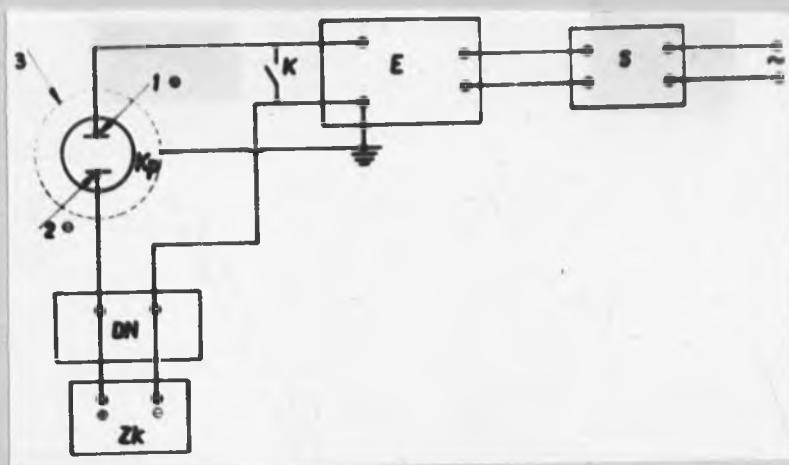
Pomiar SEM ogniwa Kenrick'a, a punktu widzenia elektrycznego sprowadza się do pomiaru różnicy potencjałów na szacunkach komórki o bardzo dużej oporności wewnętrznej (rzędu $10^{11} \Omega$) i różnicy potencjałów nie przekraczającej 1,000 V. Podobnie jak wszystkie pomiary typu elektrometrycznego wymaga to właściwego zabezpieczenia izolacji, ekranowania, wyeliminowania indukcji i rozproszonych pojemności mogących wpływać na mierzone wielkości.

Staranny dobór wszystkich elementów układu pozwoli na zmniejszenie do minimum błęd wnoszonego przez aparaturę pomiarową, a pozostałe błędy będą wynikiem fluktuacji napięcia samego ogniwa Kenrick'a np. na skutek zakłócenia laminarnego przepływu jednego z roztworów. Błędy te można określić na drodze statystycznej przeprowadzając dużą liczbę pomiarów i obliczając średni błąd kwadratowy wartości średniej.

Słaby sygnał elektryczny wymaga zastosowania elektrometru, tj. woltomierza o szczególnie wysokiej oporze wejściowym ($> 10^{13} \Omega$). Zadanie to spełniają przetworniki: lampy

elektrometryczne, kondensatory dynamiczne i tranzystory z izolowaną elektrodą sterującą - tzw. tranzystory polowe (field effect transistors) /167-178/.

Elektryczny obwód pomiarowy zestawiony był wg następującego schematu blokowego



Rys.9 Blokowy schemat układu pomiarowego

- 1 - elektroda w roztworze badanym
- 2 - elektroda w roztworze odniesienia
- DN - dzielnik napięcia
- Zk - zasilaacz kompensacji
- E - elektrometr
- 3b - obudowa ekranująca

W tak skonstruowanym układzie prowadzono pomiary metodą kompensacji stosując elektrometr jako wskaźnik zera.

Użyto elektrometr f-my "Orion" typ "Ket1" PR-1501

o następującej charakterystyce:

- oporność wejściowa (skokowo): $10^3, 10^5, 10^7, 10^9, 10^{11}, > 10^{14} \Omega$
- zakresy pomiarowe (skokowo): 10, 30, 100, 300, 1500 mV
- dokładność odczytu: do 0,05 mV przy zakresie 10 mV
do 0,5 mV przy zakresie 30 mV
- przetwornik napięcia prądu stałego: kondensator dynamiczny o częstotliwości drgań 181 ± 2 Hz

Zasilacz bateryjny kompensacji zbudowano na diodzie Zenera. Dawał on na wyjściu napięcie 1,000 V podawane na dzielnik napięcia DN. Zasilacz i dzielnik napięcia tworzyły układ kompensacji włączony szeregowo do obwodu elektrody odniesienia. Kompensacja odbywała się ręcznie, bowiem trudności natury materiałowej nie pozwoliły na konstrukcję układu kompensacji automatycznej.

6.3. Przewody, izolacja, zabezpieczenie układu pomiarowego od wpływu obcych pól elektrycznych

Autor niniejszej pracy szczególną uwagę zwrócił na konstrukcję przewodów elektrycznych i ekranowania całości aparatury. Ze względu na fakt, że przewody fabryczne ekranowane wykazywały efekty piezoelektryczne przy opornościach wejściowych $> 10^{14}$ oma, skonstruowano specjalny przewód doprowadzający do elektrometru napięcie z elektrody w roztworze badanym. Przewodem takim był pręt miedziany, srebrzony, przebiegający współśrodkowo wewnątrz rury żelaznej-miedzianej i srebrzonej. Przewód wewnętrzny oparty był na izolatorach teflonowych podobnie jak uchwyt elektrody chlorosrebrnej zanurzonej do roztworu badanego.

Taka konstrukcja przewodu zapewniała stałą pojemność i odporność na odkształcenia mechaniczne i napięcie piezoelektryczne. Wmontowanie klucza krótkiego zwarcia pozwalało na ustalenie zerowego położenia wskazówki przed pomiarem i określenie "spływu zera" po pomiarze.

Zbiornik z roztworem badanym osadzony był w obudowie z polerowanego i odprężanego polistyrenu /179/.

Zbiornik z roztworem odniesienia, przewód doprowadzający ten roztwór i regulator szybkości spływu obudowano siatką stalową 5 x 5 mm. Cała komórka pomiarowa znajdowała się w cylindrycznej klatce Faraday'a. Przestrzegano ściśle zasady "uziemiać do jednego punktu". Ogólny wygląd aparatury pomiarowej przedstawia poniższy fotogram:



Rys. 10 Ogólny wygląd aparatury pomiarowej

6.4. Metodyka pomiaru

Celem dokonania pomiaru wykonano następujące czynności:

A. Przygotowanie aparatury do pomiaru

- a) włączenie elektrometru (poprzez stabilizator sieciowy), "zwarłego na krótko". Okres wygrzewania trwał minimum 30 min.
- b) wysuszoną aparaturę szklaną umieszczano w obudowie, podłączano węze doprowadzający roztwór odniesienia, instalowano elektrody i sprawdzano prawidłowe ściekanie roztworów

B. Prowadzenie pomiarów

- a) oporność wejściową elektrometru ustalano w położeniu $10^3 \Omega$

przy pomocy potencjometru ustalano położenie wskazówki elektrometru w środkowym punkcie skali przy zakresie 30 mV.

b) oporność elektrometru ustalano na $> 10^{14} \Omega$

c) po wypełnieniu roztworem badanym zbiornika przepuszczano przez rurę i kapilarę otwierając jednocześnie obwód elektryczny kluczem "krótkiego zwarcia"

d) roztwory zawracano do zbiorników i 10 do 15 razy powtarzano czynności o i d pktu B.

6.5. Pomiary gęstości roztworów

Pomiary gęstości dokonywano dla wyznaczenia składu rozpuszczalników mieszanych. Pomiary prowadzono przy pomocy wycechowanego piknometra o poj. 50 cm^3 z osadzonym na szlif termometrem. Piknometr po napełnieniu roztworem o najmniejszym stężeniu elektrolitu w danej serii mieszanego rozpuszczalnika, pozostawiano na 6 godz. w termostacie powietrznym. Gęstość wyznaczano z dokładnością do czwartej cyfry znaczącej.

7. SUBSTANCJE I ROZTWORY STOSOWANE W PRACY

7.1. Elektroda kalomelowa

Rtęć cz.d.a (POCH Gliwice) przepuszczano kroplami przez pionową rurę o dł. 2 m napełnioną 0,5% roztworem HNO_3 i drugą rurę wypełnioną 5% roztworem $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ lekko zakwaszonego kwasem azotowym. Następnie rtęć przepuszczano przez rurę wypełnioną wodą podwójnie destylowaną, muszono i destylowano w destylarce próżniowej /181/.

Pasta kalomelowa. Chlorek rtęciawy cz.d.a (POCH Gliwice) przemywano 2 n roztworem HCl cz.d.a. Po odestaniu i dekantacji przemywano osad wodą podwójnie destylowaną do zanika reakcji na jon chlorkowy. Hg_2Cl_2 odsączano na sączku Schotta i suszono w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5 . Kalomel roztarto z kilkoma kroplami rtęci tak, by powstała jednolita szara masa. Mieszaninę tę roztarto ponownie z roztworem 0,1m KCl i sdekantowano. Czynność tę powtarzano kilkakrotnie. Roztwór z tak przygotowaną pastą kalomelową pozostawiano na 1 miesiąc w szczelnie zamkniętym naczyniu /180/. Elektroda kalomelowa sporządzono w naczyniu szklanym o możliwie najprostszej budowie /182/.

Wykonana w ten sposób elektroda kalomelowa używana była do wszystkich serii pomiarowych. Jej potencjał sprawdzany był okresowo wobec normalnej elektrody wodorowej w temp. 25°C i wynosił $E = 330 \pm 2 \text{ mV}$. Wobec faktu, że błąd pomiarowy wahał się w granicach 2 - 5 mV nie obliczano poprawki na zmianę potencjału elektrody pod wpływem temperatury. Potencjał normalny $E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ wynosi względem normalnej elektrody wodorowej 0,268 V /181-185/.

7.2. Elektrody chlorosrebrne

Elektrody chlorosrebrne wykonywano na drodze anodowego pokrywania drutu srebrnego (99,99% Ag, $\phi = 0,7$ mm) warstwą AgCl w 0,1 M roztworze HCl. Elektrody zatapiano w uchwytach ze szkła ołowiowego tak, by poza uchwyt wystawał drut o długości 7 - 10 mm. Koniec drutu srebrnego obtapiano "na kulkę". Po wstępnym oczyszczeniu mechanicznym i odtłuszczeniu w eterze trawiono przez 20 - 30 sek. w stęż. HNO_3 . Następnie drut płukano wodą, przemywano stężoną wodą amoniakalną i redukowano w metanolu. Tak przygotowane elektrody wstawiano do cylindrycznego naczynia elektrolitycznego. Katodę stanowiła elektroda platynowa. Równocześnie pokrywano 16 elektrod srebrnych stosując prąd stały z akumulatora ($1 - 5 \text{ mA/cm}^2$) w ciągu ok. 2 godzin. Elektrolizę przerywano po przybraniu przez elektrody chlorosrebrne barwy czerwono-brunatnej. Płukano je wodą, wstawiano do ciemnego naczynia zawierającego 0,1 M HCl i zwierano "na krótko" na 48 godzin. Następnie przy pomocy elektrometru badano różnice potencjałów pomiędzy poszczególnymi elektrodami. Odrzucano elektrody, których potencjały różniły się od potencjałów pozostałych elektrod o więcej niż 1,5 mV. Następnie elektrody, zwarte pomiędzy sobą, przechowywano w wodzie podwójnie destylowanej /182,186/.

Elektrodę przeznaczoną do pomiaru SEM ogniwa zawierającego określony roztwór badany, zanurzano do tego roztworu na co najmniej 72 godz. przed rozpoczęciem pomiaru. Po pomiarze elektrody przemywano wodą podwójnie destylowaną i przechowywano jak po wykonaniu elektrolizy.

7.3. Chlorek litu

Chlorek litu cz.d.a (prod. "Chemapol") krystalizowano z wody podwójnie destylowanej, a następnie z alkoholu absolutnego. Otrzymany $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suszono wstępnie w parownicze a następnie w ampulce, przez którą przepuszczano osuszony chlorowódor. Chlorowódor suszono przepuszczając go przez płuski ze stęż. H_2SO_4 cz.d.a, watę szklaną i CaCl_2 . Ampulkę po usunięciu chlorowodoru strumieniem suchego azotu zatapiano i rozbijano pod powierzchnią rozpuszczalnika w komorze osuszanej P_2O_5 . W tejże komorze potencjometrycznie oznaczano zawartość LiCl w bezwodnym rozpuszczalniku. Wodne roztwory wzorcowe sporządzano z LiCl bez osuszenia i potencjometrycznie oznaczano zawartość jonów Cl^- .

7.4. Chlorek potasu

Chlorek potasu cz.d.a (POCH Gliwice), krystalizowano dwukrotnie z wody podwójnie destylowanej, a następnie z alkoholu absolutnego. Suszono i prażono na łaźni piaskowej w temp. 250°C .

7.5. Woda podwójnie destylowana

Wodę destylowano wstępnie z wodnego roztworu KMnO_4 , a następnie w destylarce elektrycznej, wewnątrz srebrzonej.

7.6. Roztwory etanolowo-wodne i etanolowe

Roztwory etanolowo-wodne sporządzane na podstawie 96% podwójnie destylowanego azeotropu wodnego o gęstości $d_{25} = 0,8050 \text{ g/cm}^3$ i $t_w = 78,2^\circ\text{C}$.

Do kolb miarowych o poj. 200 cm³ wlewano obliczoną ilość roztworu LiCl, dodawano odmierzoną objętość azeotropu i uzupełniano wodą.

Bezwodny etanol otrzymywano poprzez suszenie azeotropu nad wyprazonym Na₂SO₄ i destylowano zbierając frakcję wrzącą w temp. 78,4°C i gęstości $d_{25} = 0,7872 \text{ g/cm}^3$. Roztwory sporządzano przez rozcieńczenie wzorcowego bezwodnego roztworu LiCl w etanolu.

7.7. Roztwory dwumetyloformamidowe-wodne i dwumetyloformamidowe

Dwumetyloformamid cz.d.a ($d_{25} = 0,9480 \text{ g/cm}^3$) produkcji BDH Lab. Chemicals Division Poole - England o zawartości 0,2% wody nie był poddawany dodatkowemu oczyszczaniu. Roztwory sporządzano w osuszanej komorze podobnie jak omówione roztwory etanolowe.

7.8. Roztwory formamidowe-wodne i formamidowe

Formamid cz.d.a ($d_{25} = 1,131 \text{ g/cm}^3$) produkcji BDH o zawartości < 0,2% wody stosowany był bez dodatkowego oczyszczenia. Roztwory sporządzano jak poprzednio.

7.9. Kwas propionowy

Kwas propionowy cz.d.a ($d_{25} = 0,993 \text{ g/cm}^3$) prod. BDH stosowano bez dodatkowego oczyszczania. Roztwory w mieszanym rozpuszczalnikach przygotowano jak w pktach 7.6, 7.7, 7.8 i dodawano określone objętości kwasu propionowego. Gęstości otrzymanych roztworów nie wyznaczano ponownie.

Należy dodać, że wszystkie roztwory LiCl w rozpuszczalnikach mieszanych sporządzano co najmniej 72 godz. przed użyciem do pomiaru.

8. UZYSKANE WYNIKI I ICH INTERPRETACJA

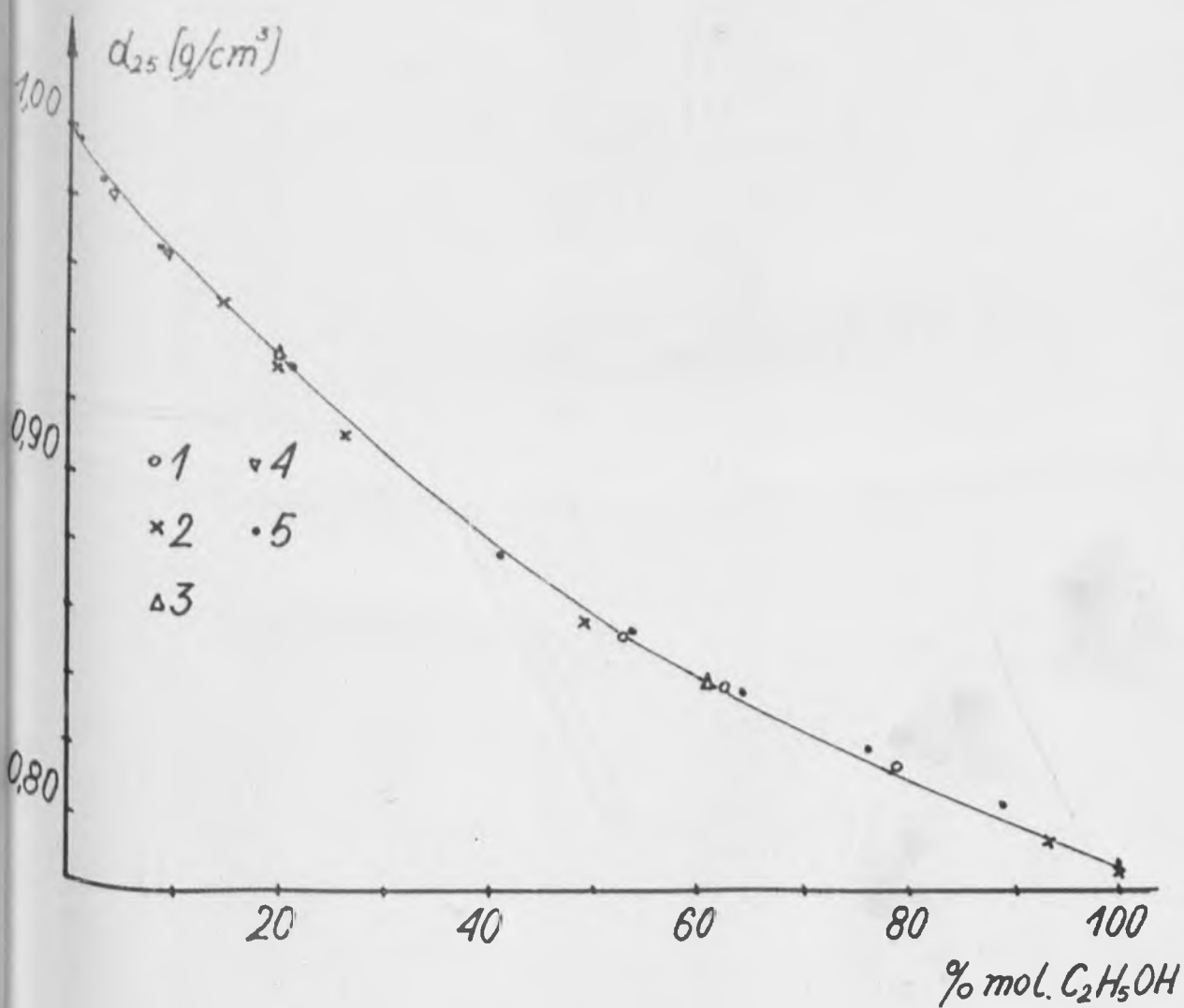
8.1. Wyznaczanie gęstości rozpuszczalników mieszanych

Gęstości rozpuszczalników mieszanych wyznaczano na drodze pomiarów piknometrycznych (pkt.6.5 str.55)

Tabela IV

Wyniki pomiarów gęstości mieszanych rozpuszczalników etanolowo-wodnych

numer mieszaniny	d_{25}^3 /g/cm ³ /	% wag. etanolu	N ₁ ilość moli etanolu na 1000g	N ₂ ilość moli wody na 1000g	$I = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$
1	2	3	4	5	6
1	0,9978	0,00	0,00	55,50	0,00
2	0,9944	1,92	0,42	54,99	0,0075
3	0,9852	7,55	0,68	51,18	0,033
4	0,9668	19,80	4,49	44,52	0,088
5	0,9335	40,55	8,80	33,00	0,210
6	0,8784	65,30	14,18	19,26	0,423
7	0,8561	75,05	16,29	13,85	0,537
8	0,8390	82,05	17,81	9,96	0,641
9	0,8208	89,45	19,42	5,85	0,768
10	0,8050	96,00	20,63	2,76	0,892
43	0,7872	100,00	21,72	0,00	1,000



Rys.9 Porównanie własnych danych doświadczalnych
(5) pomiaru gęstości rozpuszczalników etanolowo - wodnych
z wynikami: 1- Hawesá i Kayá /187/; 2- Feakinsá i Frenchá
/188/; 3-Spiv. yá i Shedlovskyého /189/; 4-Conwayá /190/

TABELA V

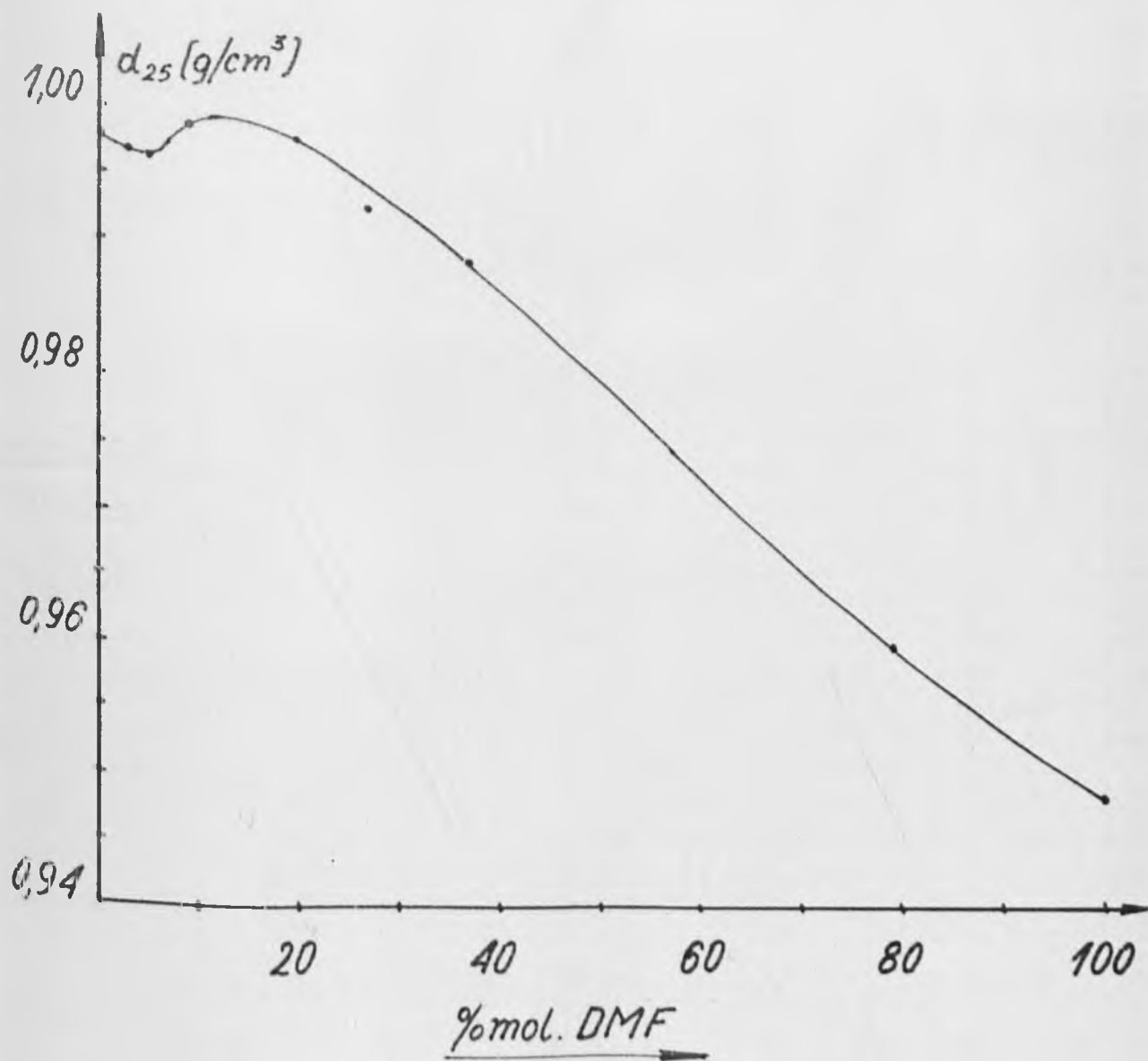
Wyniki pomiarów gęstości rozpuszczalników mieszanych
dwumetyloformamid-woda

numer miesza niny	d_{25}° /g/cm ³ /	% wag DMF	N ₁ ilość moli DMF na 1000g	N ₂ ilość moli wody na 1000g	$X = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$
1	2	3	4	5	6
11	0,9978	0,47	0,065	55,24	0,0011
12	0,9977	1,00	0,121	54,95	0,0022
13	0,9969	5,0	0,687	52,71	0,013
14	0,9967	10,05	1,36	49,93	0,025
15	0,9987	30,05	4,10	38,85	0,095
16	0,9975	50,15	6,86	27,67	0,198
17	0,9922	60,05	8,28	21,93	0,273
18	0,9882	70,85	9,69	16,18	0,374
19	0,9596	94,00	12,855	3,35	0,793
	0,9480	100,00	13,69	0,00	1,000

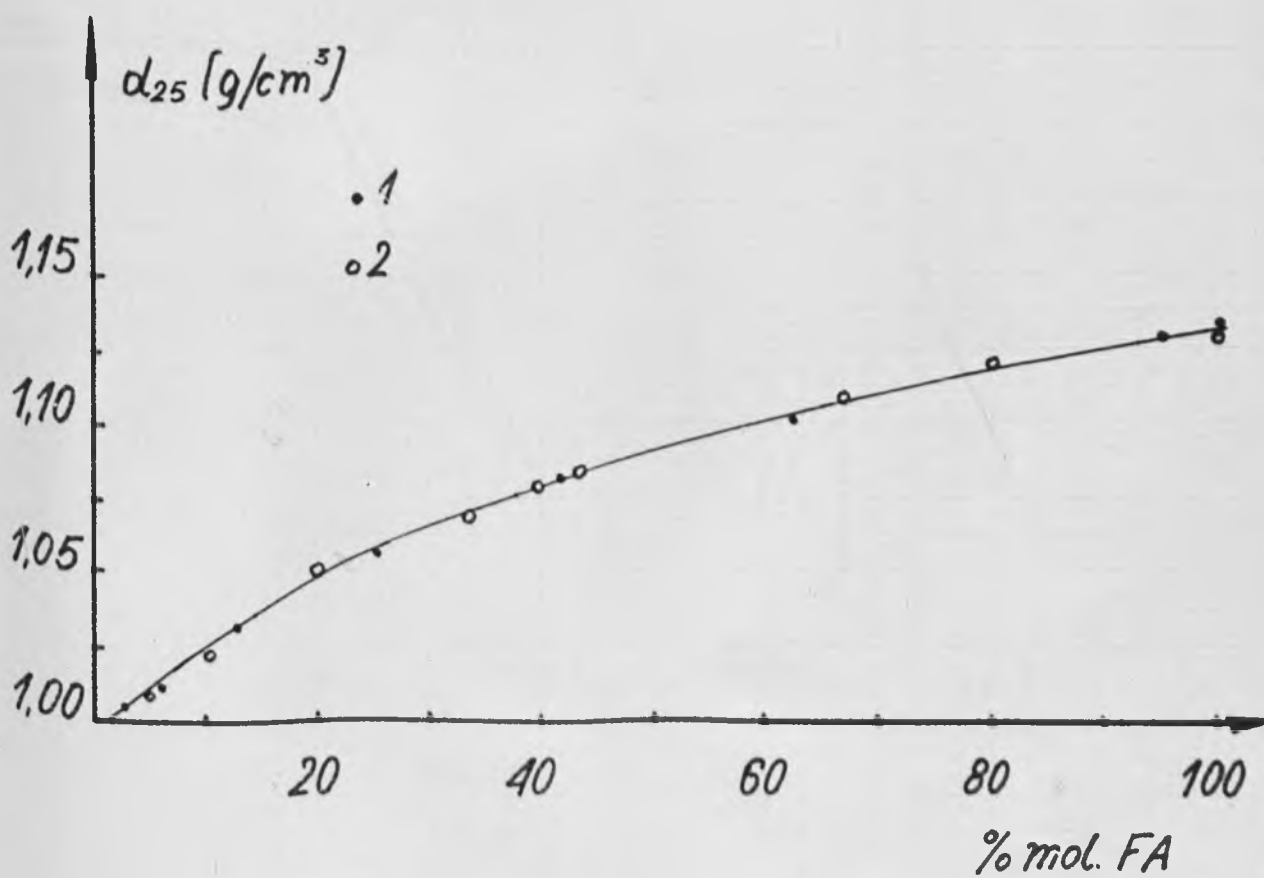
TABELA VI

Wyniki pomiarów gęstości rozpuszczalników mieszanych
formamid-woda

numer miesza niny	d_{25}° /g/cm ³ /	% wag. FA	N ₁ ilość moli FA na 1000g	N ₂ ilość moli wody na 1000g	$X = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$
1	2	3	4	5	6
20	1,0051	4,95	1,104	52,75	0,0205
21	1,0120	9,88	2,193	50,02	0,0419
22	1,0366	28,95	6,425	39,44	0,140
23	1,0610	47,15	10,462	29,350	0,262
24	1,0830	64,65	14,350	19,63	0,421
25	1,1040	81,50	18,097	10,26	0,638
26	1,1250	96,50	21,434	1,95	0,916
	1,1310	100,00	22,22	0,00	1,000



Rys. 10 Zależność gęstości mieszanin DMF-woda
od składu rozpuszczalnika



Rys. 11 Zależność gęstości mieszanin FA-woda od składu rozpuszczalnika. 1-dane wg tabeli VI; 2-dane wg Eganá i Luffá /191/

8.2. Pomiary siły elektromotorycznej ogniw Kenrick'a

Dokonywano pomiarów SEM ogniwa Kenrick'a ((XI) str.50)

W układzie:

$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl } 0,1\text{m}$ /powietrze/ LiCl(m) , AgCl, Ag
w wodzie w rozpuszczalniku niewodnym

TABELA VII

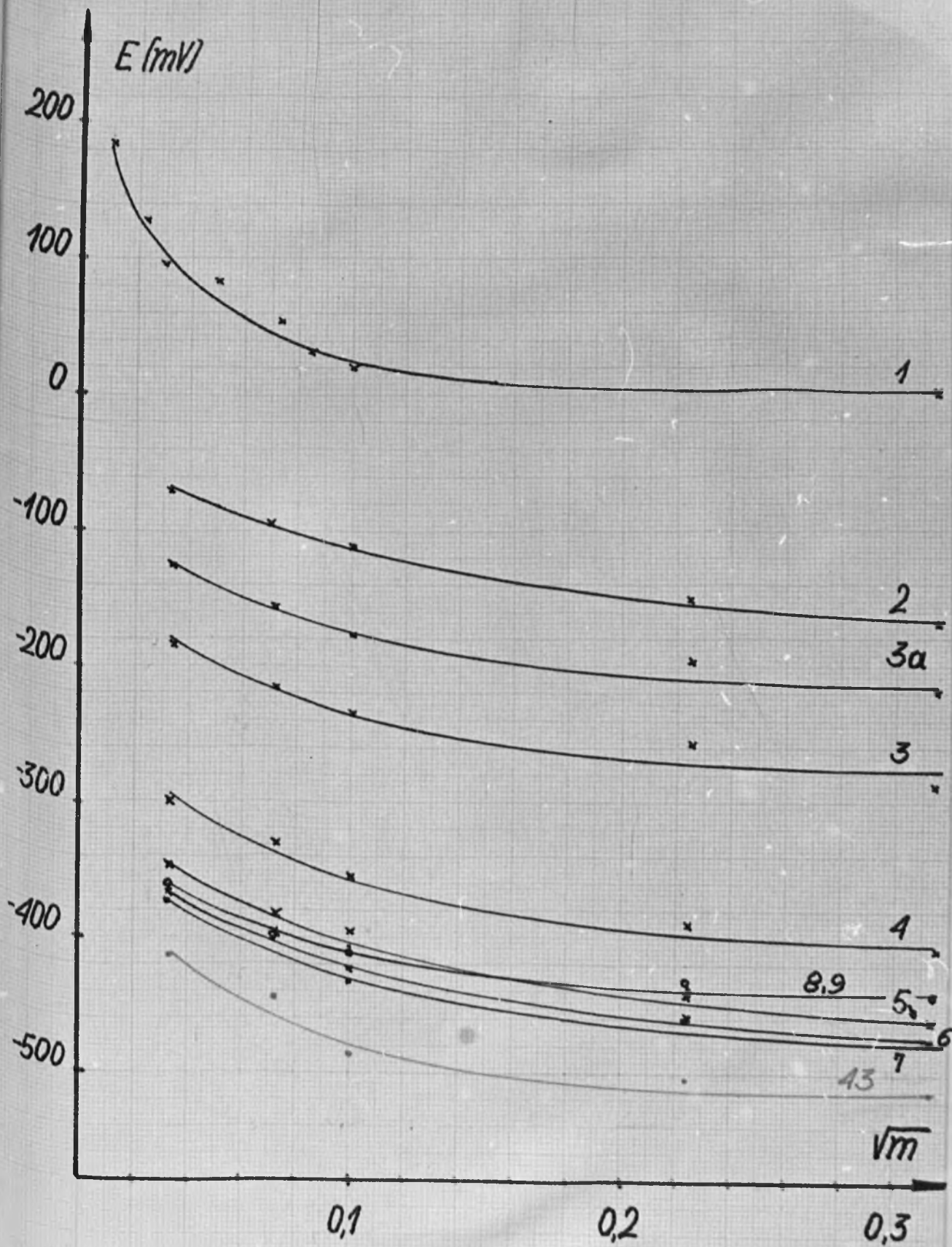
Wyniki pomiarów SEM ogniwa (XI) dla mieszanin etanolowo-wodnych

Numer mieszaniny	% mol. etanolu	m LiCl	$\sqrt{m}$	SEM /mV/
1	2	3	4	5
1	0	0,0001	0,010	186 ± 10
		0,0005	0,0223	128 ± 4
		0,001	0,0316	95 ± 4
		0,0025	0,050	84 ± 3
		0,005	0,0707	51 ± 3
		0,01	0,1	20 ± 3
		0,1	0,316	0 ± 4
Elektroda Ag, AgCl jest dodatnia w stosunku do układu odniesienia				

Dla pozostałych mieszanin elektroda Ag, AgCl jest ujemna wobec układu odniesienia				
2	0,75	0,001	0,0316	70 ± 3
		0,005	0,0707	94 ± 3
		0,01	0,1	112 ± 3
		0,05	0,223	150 ± 3
		0,1	0,316	171 ± 2
		0,13	0,360	171 ± 2

3a	1,50	0,001	0,0316	121 ± 4
		0,005	0,0707	155 ± 3
		0,01	0,1	200 ± 4

3	3,28	0,05	0,223	196 ± 2
		0,1	0,316	220 ± 3
		0,13	0,360	239 ± 3
		0,001	0,0316	183 ± 2
		0,005	0,0707	218 ± 5
		0,01	0,1	236 ± 5
		0,05	0,223	259 ± 3
4	8,81	0,1	0,316	287 ± 5
		0,13	0,360	300 ± 4
		0,001	0,0316	300 ± 3
		0,005	0,0707	331 ± 3
		0,01	0,1	355 ± 3
		0,05	0,223	391 ± 4
		0,1	0,316	412 ± 3
5	21,05	0,13	0,360	423 ± 6
		0,001	0,0316	345 ± 3
		0,005	0,0707	383 ± 3
		0,01	0,1	395 ± 3
		0,05	0,223	443 ± 3
		0,1	0,316	461 ± 3
		0,13	0,360	466 ± 3
6	42,3	0,001	0,0316	364 ± 3
		0,005	0,0707	391 ± 5
		0,01	0,1	422 ± 4
		0,05	0,223	458 ± 4
		0,1	0,316	472 ± 3
		0,13	0,316	483 ± 2
7	53,7	0,001	0,0316	368 ± 3
		0,005	0,0707	405 ± 5
		0,01	0,1	431 ± 5
		0,05	0,223	456 ± 3
		0,1	0,316	468 ± 3
		0,13	0,360	475 ± 3
8	64,1	0,001	0,0316	362 ± 2
		0,005	0,0707	398 ± 2
		0,01	0,1	409 ± 5
		0,05	0,223	425 ± 2
		0,1	0,316	440 ± 2
		0,13	0,360	455 ± 4



Rys.12 Zależność potencjału elektrody chlorosrebrnej, zanurzonej do roztworu badanego, od stężenia elektrolitu w mieszanych rozpuszczalnikach etanolowo-wodnych

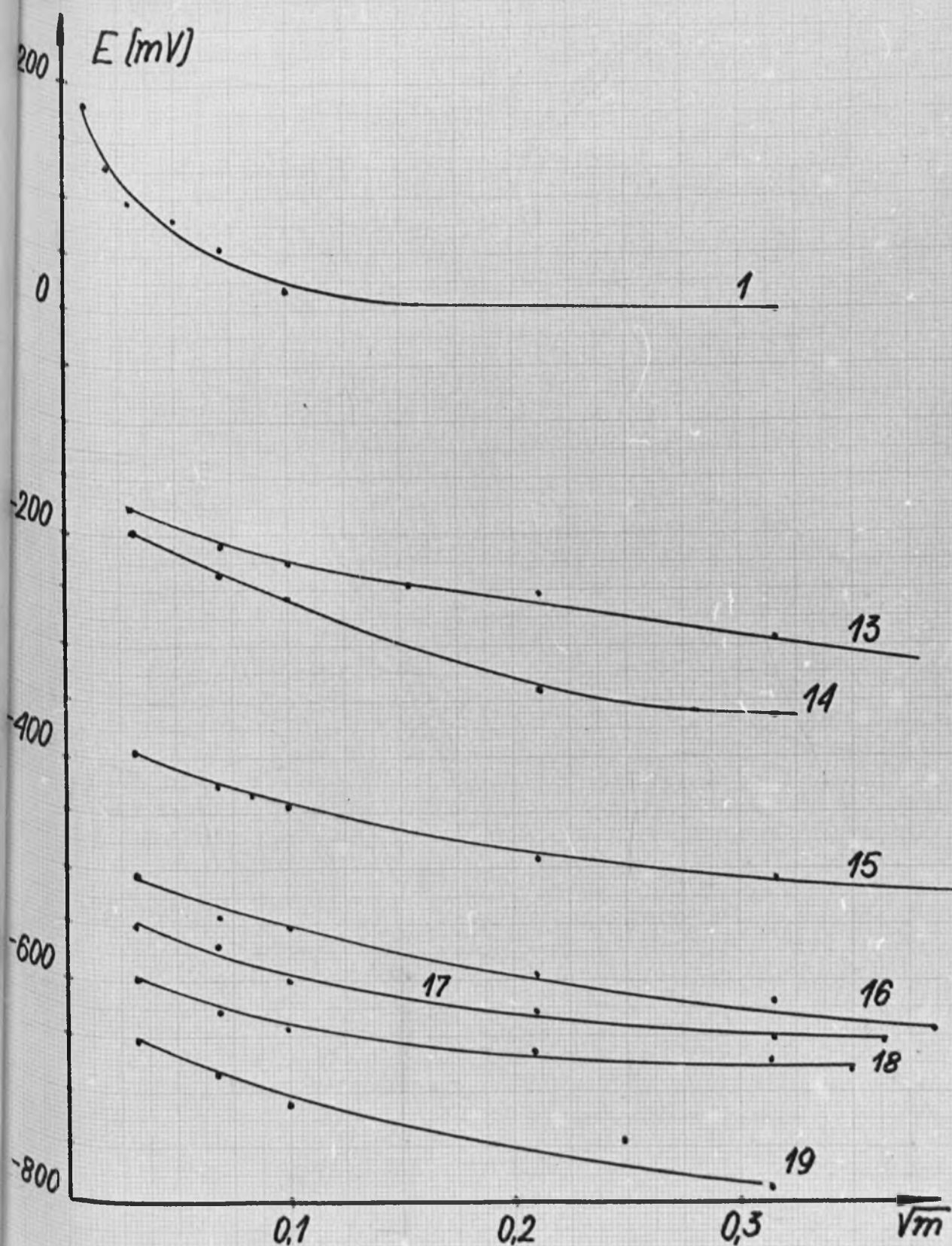
1	2	3	4	5
9	76,8	0,001	0,0316	363 ± 3
		0,005	0,0707	390 ± 9
		0,01	0,1	412 ± 3
		0,05	0,223	424 ± 3
43	100,0	0,001	0,0316	416 ± 3
		0,005	0,0707	444 ± 2
		0,01	0,1	490 ± 2
		0,05	0,223	503 ± 3
		0,1	0,316	516 ± 3

TABELA VIII

Wyniki pomiarów SEM ogniwa (XI) dla mieszanin DMF-woda.

Elektroda Ag,AgCl była ujemna w stosunku do układu odniesienia

numer mieszaniny	% mol DMF	m LiCl	$\sqrt{m}$	SEM /mV/
13	1,3	0,001	0,0316	175 ± 4
		0,005	0,0707	214 ± 4
		0,01	0,1	226 ± 4
		0,05	0,223	259 ± 4
		0,1	0,316	291 ± 3
		0,14	0,376	317 ± 4
14	2,5	0,001	0,0316	195 ± 4
		0,005	0,0707	237 ± 6
		0,01	0,1	267 ± 6
		0,05	0,223	318 ± 4
		0,1	0,316	369 ± 4
15	9,5	0,001	0,0316	393 ± 3
		0,005	0,0707	425 ± 5
		0,01	0,1	446 ± 4
		0,05	0,223	488 ± 3
		0,1	0,316	513 ± 6
		0,16	0,400	521 ± 3



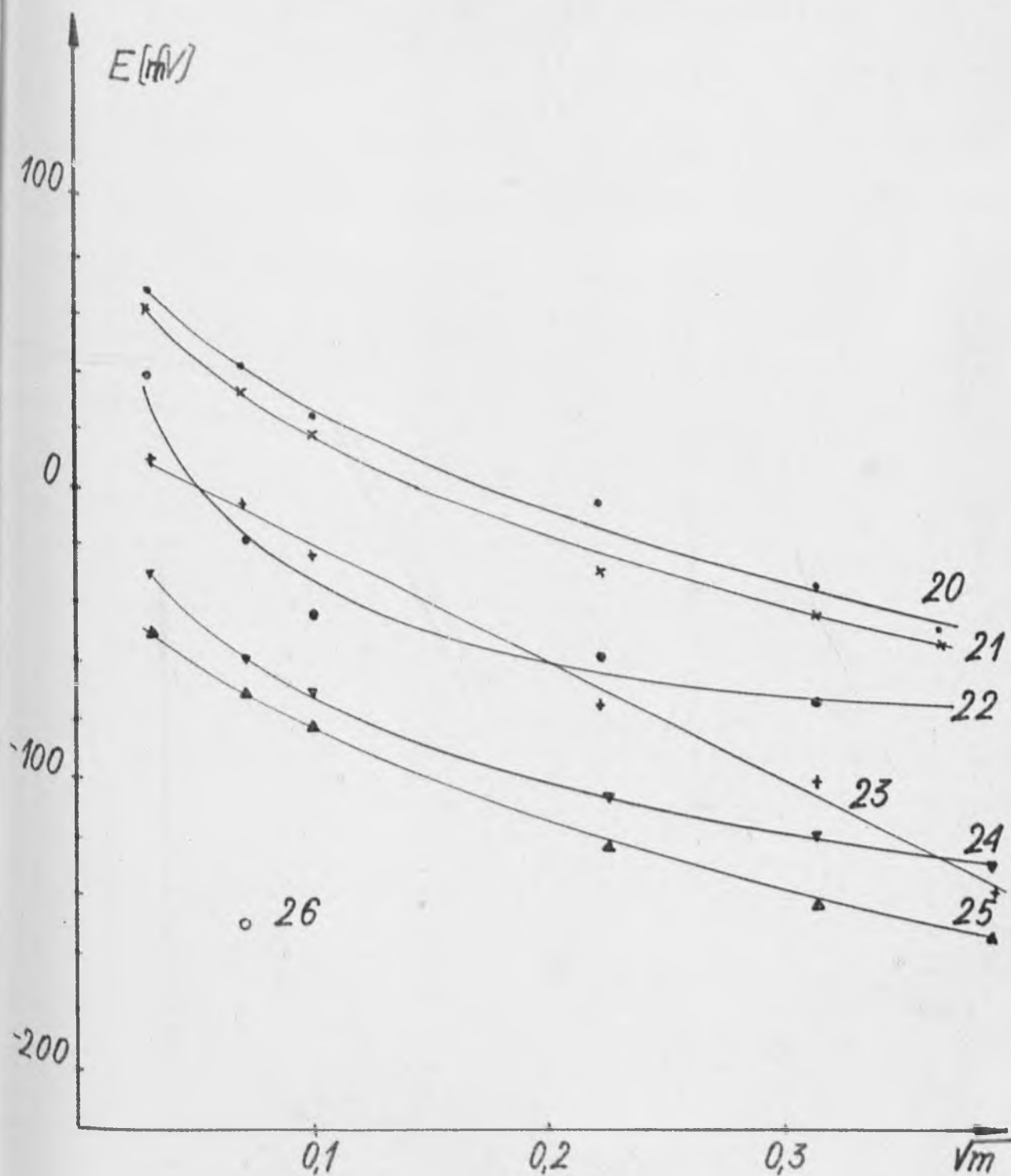
Rys.13 Zależność potencjału elektrody chlorosrebrnej, zanurzonej do roztworu badanego, od stężenia elektrolitu w mieszanych rozpuszczalnikach DMF-woda

1	2	3	4	5
16	19,8	0,001	0,0316	507 ± 4
		0,005	0,0707	541 ± 2
		0,01	0,1	552 ± 2
		0,05	0,223	592 ± 2
		0,1	0,316	622 ± 3
		0,15	0,388	640 ± 3
17	27,3	0,001	0,0316	553 ± 2
		0,005	0,0707	567 ± 2
		0,01	0,1	603 ± 2
		0,05	0,223	629 ± 3
		0,1	0,316	652 ± 5
		0,14	0,376	656 ± 2
18	37,4	0,001	0,0316	594 ± 4
		0,005	0,0707	629 ± 3
		0,01	0,1	639 ± 2
		0,05	0,223	664 ± 2
		0,1	0,316	668 ± 4
		0,125	0,355	673 ± 3
19	79,3	0,001	0,0316	652 ± 4
		0,005	0,0707	687 ± 6
		0,01	0,1	712 ± 11
		0,06	0,248	739 ± 4
		0,1	0,316	790 ± 3

TABELA IX

Wyniki pomiarów SEM ogniwa (XI) dla mieszanin formaz-
dowo-wodnych

numer mie- szaniny	% mol. FA	m LiCl 3	$\sqrt{m}$ 4	SEM /mV/ 5	Znak elektrody Ag, AgCl
20	2,05	0,001	0,0316	68 ± 2	+
		0,005	0,0707	41 ± 3	
		0,01	0,1	24 ± 2	



Rys.14 Zależność potencjału elektrody chlorosrebrnej, zanurzonej do roztworu badanego, od stężenia elektrolitu w mieszanych rozpuszczalnikach FA-woda

1	2	3	4	5	6
21	4,19	0,05	0,223	5 ± 2	
		0,1	0,316	38 ± 2	-
		0,15	0,387	50 ± 1	
		0,001	0,0316	62 ± 2	
		0,005	0,0707	32 ± 2	+
		0,01	0,1	18 ± 2	
		0,05	0,223	30 ± 4	
		0,1	0,316	44 ± 1	-
		0,15	0,387	54 ± 1	
		0,001	0,0316	39 ± 1	+
22	14,0	0,005	0,0707	18 ± 3	
		0,01	0,1	45 ± 2	-
		0,05	0,223	58 ± 2	
		0,1	0,316	73 ± 3	
		0,001	0,0316	10 ± 1	+
23	26,2	0,005	0,0707	6 ± 2	
		0,01	0,1	25 ± 2	
		0,05	0,223	76 ± 2	-
		0,1	0,316	102 ± 2	
		0,14	0,373	140 ± 2	
24	42,1	0,001	0,0316	29 ± 3	
		0,005	0,0707	59 ± 2	
		0,01	0,1	70 ± 2	+
		0,05	0,223	107 ± 2	
		0,1	0,316	121 ± 2	
25	63,8	0,14	0,373	131 ± 2	
		0,001	0,0316	50 ± 2	
		0,005	0,0707	69 ± 4	
		0,01	0,1	93 ± 3	-
		0,05	0,223	124 ± 2	
26	91,6	0,1	0,316	146 ± 2	
		0,13	0,371	153 ± 4	
		0,005	0,0707	149, ± 3	-

8.3. Obliczanie zmian rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jonów

Na podstawie rozważań w rozdziale 1 i 2 siłę elektromotoryczną stosowanego ogniwa Kenrick'a (XI), w przypadku gdy elektroda kalomelowa w roztworze 0,1 M KCl (w wodzie) jest dodatnia, można wyrazić w sposób następujący:

$$E = (\varphi_{H_2,cr} + \gamma_{H_2O} + \Delta\gamma_{cr(H_2O)}) - (\varphi_{Ag,cr}^* + \gamma_{Mn}^* + \Delta\gamma_{cr(Mn)}^*) + \frac{\bar{\mu}_{e^+}^{Ag}}{F} - \frac{\bar{\mu}_{e^+}^{H_2}}{F} \quad (8.1.)$$

gdzie: $\varphi_{H_2,cr}$ - potencjał Galvaniego na granicy faz rtęć/roztwór

γ_{H_2O} - potencjał powierzchniowy wody

$\Delta\gamma_{cr(H_2O)}$ - zmiana potencjału powierzchniowego wody pod wpływem jonów chlorkowych

$\varphi_{Ag,cr}^*$; γ_{Mn}^* ; $\Delta\gamma_{cr(Mn)}^*$ - odnoszą się analogicznie do rozpuszczalników mieszanych

Potencjał Galvaniego na granicy faz metal/roztwór wyrażony jest przez zależność (1.7) str.3:

$$\varphi_{Me,r} = K + E^0 + \frac{\bar{\mu}_{e^+}^{Me}}{F}$$

Wzór (8.1) po uwzględnieniu powyższej zależności przyjmie postać:

$$E = (E_{H_2,cr} + K_{H_2O} + \gamma_{H_2O} + \Delta\gamma_{cr(H_2O)}) - (E_{Ag,cr}^* + K_{Mn}^* + \gamma_{Mn}^* + \Delta\gamma_{cr(Mn)}^*) \quad (8.2)$$

Uwzględniając stężenie jonów chlorkowych otrzymamy:

$$E = (E_{H_2,cr}^0 - 0,059 \lg 0,1 \cdot \gamma_{Cl}^* + \gamma_{H_2O} + \Delta\gamma_{cr(H_2O)} + K_{H_2O}) - (E_{Ag,cr}^{0*} - 0,059 \lg m^* \gamma_{Cl}^* + \gamma_{Mn}^* + \Delta\gamma_{cr(Mn)}^* + K_{Mn}^*)$$

stąd po zgrupowaniu wyrazów:

$$E - E_{H_2, Cl^-}^0 + E_{Ag, Cl^-}^{0*} + 0,059 \lg \frac{a_{H_2}}{a_{Cl^-}^*} = \\ = (K_{H_2O} + \gamma_{H_2O}) - (K_{Mn}^* + \gamma_{Mn}^*) + (\Delta \gamma_{Cl^-(H_2O)} - \Delta \gamma_{Cl^-(Mn)}^*)$$

Przyjmując, że dla niewielkich stężeń jonów chlorkowych w roztworach $\Delta \gamma_{Cl^-(H_2O)} \approx \Delta \gamma_{Cl^-(Mn)}^*$ otrzymamy ostatecznie:

$$E - E_{H_2, Cl^-}^0 + E_{Ag, Cl^-}^{0*} + 0,059 \lg \frac{a_{H_2}}{a_{Cl^-}^*} = (K_{H_2O} + \gamma_{H_2O}) - (K_{Mn}^* + \gamma_{Mn}^*) \quad (8.3)$$

Lewa strona powyższego równania powinna przyjmować dla danego rozpuszczalnika wartość stałą. Oznaczając ją jako $\mathcal{E}$:

$$\mathcal{E} = (K_{H_2O} + \gamma_{H_2O}) - (K_{Mn}^* + \gamma_{Mn}^*) \quad (8.4)$$

gdzie: $(K_{H_2O} + \gamma_{H_2O}) = 4,47 \text{ V}$ (rozdz. 1 str. 5)

Wielkość $(K + \gamma_r)$ odpowiada sumie czynników objętościowego i powierzchniowego przyjętych przez Rybkina i Karpieńkę /129/. Natomiast wartość $\mathcal{E}$ (wzór 8.3) jest analogiczna do podanej przez Parsons'a funkcji:

$$E_{(H_2O)} - E_{(Cl_2)} = (\gamma_{H_2O} - \gamma_{Cl_2}) - (g_{dip}^{H_2, H_2O} - g_{dip}^{H_2, Cl_2})$$

Widać wyraźnie, że stosowanie ogniwa Kenrick'a zawierającego dwie jednakowe elektrody odwracalne (pkt 1 str. 49) połączone z roztworami badanym i odniesienia, ogranicza zakres uzyskiwanych informacji. Ten typ ogniwa można stosować do pomiarów SEM ogniwa Kenrick'a traktowanych jako pomiary różnicy potencjałów powierzchniowych roztworów zawierających niewielkie, lecz silnie wpływające na $\Delta \gamma_r$ stężenie substancji powierzchniowo-czynnych. Nie uzyskuje się natomiast na tej drodze informacji o sumarycznej zmianie właściwości rozpuszczalnika.

W celu obliczenia wartości $\mathcal{E}$ na podstawie wzoru (8.3) konieczna jest, jak widać, znajomość wartości E_{Ag, Cl^-}^{0*} i $\gamma_{Cl^-}^*$ w rozpuszczalnikach niewiednych i nieszanych.

Na podstawie wartości ϵ_c oblicza się zmiany rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jona wodorowego:

$$(\Delta G_{r_{H_2O}}^{H^+} - \Delta G_{r_{M_1}}^{H^+}) = F \cdot \epsilon_c - 0,24 \text{ cal/g ion}$$

lub jona chlorkowego:

$$(\Delta G_{r_{H_2O}}^{Cl^-} - \Delta G_{r_{M_1}}^{Cl^-}) = F(\epsilon_c + E^0 - E^{\infty}) - 0,24 \text{ cal/g ion}$$

3.3.1. Zmiany rzeczywistej swobodnej energii solwatacji jonów w mieszaninach etanolowo-wodnych

Wartości podstawowych potencjałów elektrody chlorosrebrnej w mieszanych rozpuszczalnikach etanolowo-wodnych wyznaczone na podstawie graficznej interpolacji krzywej $E_{Ag,Cl}^{\infty} = f(\text{składu rozpuszczalnika})$. Wykres ten sporządzono na podstawie danych Harned'a i Owen'a /43/, Ives'a i Janz'a /182/, Khairy'ego /192/, Janz'a i Faniguchi /195/, Neustadt'a /194/, Peakins'a i French'a /188/, Olwy /195/, Mukherjee /193/, Izmajłowa i Aleksandrowa /49, 196/ i Szkodina /197/.

Stężeniowe współczynniki aktywności $\gamma_{\pm, \infty}^{\pm}$ wyznaczone w podobny sposób na podstawie danych $\gamma_{\pm, \infty}^{\pm}$ podanych przez powyższych autorów oraz Rybkina /141/, Conway'a /190/, Pietrowa i Uman'skiego /198/, Malcolm'a i Partona /199/ oraz Minca /200/.

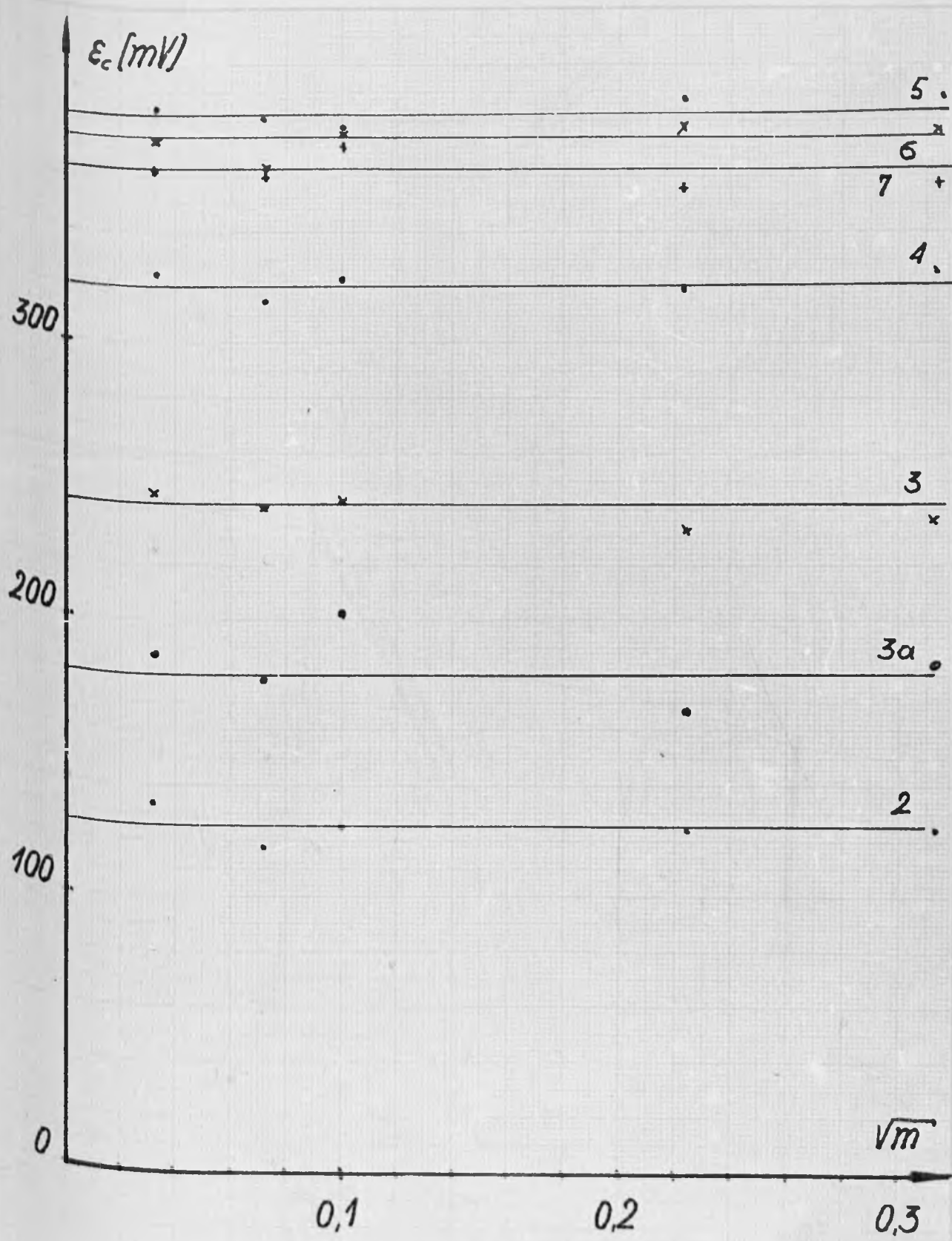
Tabela X podaje wartości liczbowe konieczne do obliczenia wartości ϵ_c , a co za tym idzie wartości $K^* + \gamma^*$. Wartości średnie ϵ_c wyznacza się na drodze ekstrapolacji graficznej (wykres na rys. 15 str. 78)

TABELA X Obliczanie wartości ε i $1/K_m^* + \gamma_m^*$ dla mieszanin etanolowo-wodnych $/E_{Hg,Cl^-}^0 = 0,268V/$

nr miesz.	% mol etanolu	m LiCl	$\sqrt{m}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\alpha_m^* = m \cdot \gamma_{\pm}^*$	$b = \frac{a_{\pm}}{\alpha_m^*}$	$\lg b$	$0,053 \lg b$ [V]	E_{Hg,Cl^-}^{ox} [V]	E [V]	ε [V]	K_m^*, γ_m^*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2	0,75	0,001	0,0316	0,9660	0,966 10^{-3}	79,62	1,90102	0,112	0,221	0,070	0,135	4,345
		0,005	0,0707	0,9125	0,4562 10^{-2}	16,86	1,22686	0,072		0,094	0,119	
		0,01	0,1	0,8995	0,8995 10^{-2}	8,551	0,93202	0,055		0,112	0,120	
		0,05	0,223	0,8080	0,4040 10^{-1}	1,903	0,27944	0,016		0,150	0,119	
		0,1	0,316	0,7860	0,7860 10^{-1}	0,978	1,99034	-0,001		0,171	0,123	
		0,13	0,360	0,7750	0,1007	0,763	1,88252	-0,007		0,171	0,107	
3a	1,52	0,001	0,0316	0,9630	0,963 10^{-3}	79,87	1,90238	0,112	0,220	0,124	0,188	4,29
		0,005	0,0707	0,9105	0,4552 10^{-2}	16,89	1,22763	0,072		0,155	0,179	
		0,01	0,1	0,8960	0,896 10^{-2}	8,584	0,93369	0,055		0,200	0,207	
		0,05	0,223	0,8050	0,4025 10^{-1}	1,911	0,28126	0,016		0,196	0,164	
		0,1	0,316	0,7825	0,7825 10^{-1}	0,983	1,99255	-0,001		0,220	0,171	
		0,13	0,360	0,7710	0,1002	0,767	1,88480	-0,007		0,239	0,184	
3	3,28	0,001	0,0316	0,9610	0,9610 10^{-3}	80,04	1,90331	0,112	0,219	0,183	0,246	4,238
		0,005	0,0707	0,9110	0,4555 10^{-2}	16,88	1,22737	0,072		0,218	0,241	
		0,01	0,1	0,8900	0,8900 10^{-2}	8,642	0,63661	0,055		0,236	0,242	
		0,05	0,223	0,8030	0,4015 10^{-1}	1,915	0,28217	0,017		0,259	0,227	
		0,1	0,316	0,7760	0,7760 10^{-1}	0,991	1,99607	-0,001		0,287	0,237	
		0,13	0,360	0,7650	0,09915	0,773	1,88818	-0,007		0,300	0,244	
4	8,81	0,001	0,010	0,9480	0,948 10^{-3}	81,13	1,90918	0,112	0,210	0,300	0,354	4,12
		0,005	0,0707	0,9025	0,4512 10^{-2}	17,04	1,23147	0,073		0,331	0,346	
		0,01	0,1	0,8750	0,875 10^{-2}	8,790	0,94399	0,056		0,355	0,353	
		0,05	0,223	0,7860	0,3930 10^{-1}	1,957	0,29159	0,017		0,391	0,350	
		0,1	0,316	0,7510	0,7510 10^{-1}	1,024	0,01030	0,001		0,412	0,355	
		0,13	0,360	0,7420	0,9446 10^{-1}	0,797	1,90146	-0,006		0,423	0,359	
5	21,05	0,001	0,010	0,9240	0,924 10^{-3}	83,22	1,92023	0,113	0,194	0,345	0,384	4,09
		0,005	0,0707	0,8720	0,436 10^{-2}	17,64	1,24650	0,073		0,383	0,382	
		0,01	0,1	0,8250	0,825 10^{-2}	9,323	0,96956	0,057		0,395	0,378	
		0,05	0,223	0,7280	0,3640 10^{-1}	2,113	0,32490	0,019		0,443	0,388	
		0,1	0,316	0,6850	0,685 10^{-1}	1,122	0,04999	0,003		0,461	0,390	
		0,13	0,360	0,6750	0,8775 10^{-1}	0,876	1,94250	-0,004		0,466	0,388	
6	42,3	0,001	0,010	0,8810	0,881 10^{-3}	87,30	1,94101	0,114	0,165	0,364	0,375	4,10
		0,005	0,0707	0,7875	0,3937 10^{-2}	19,53	1,29070	0,076		0,391	0,364	
		0,01	0,1	0,7250	0,725 10^{-2}	10,608	1,02569	0,060		0,421	0,378	
		0,05	0,223	0,6010	0,3005 10^{-1}	2,559	0,40807	0,024		0,458	0,379	
		0,1	0,316	0,5540	0,5540 10^{-1}	1,388	0,14239	0,008		0,472	0,377	
		0,13	0,360	0,5415	0,7039 10^{-1}	1,092	0,03822	0,002		0,483	0,382	

C.d. Tabeli X

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
7	53,7	0,001 0,005 0,01 0,05 0,1 0,13	0,010 0,0707 0,1 0,223 0,316 0,360	0,8575 0,7425 0,6750 0,5375 0,4925 0,4750	0,8575 0,3712 0,6750 0,2687 0,4925 0,6175	10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{-1} 10^{-1} 10^{-1}	89,70 20,72 11,398 2,862 1,561 1,245	1,95279 1,31639 1,05652 0,45667 0,19340 0,09517	0,115 0,077 0,062 0,027 0,011 0,005	0,146	0,368 0,405 0,431 0,456 0,468 0,475	0,361 0,360 0,371 0,361 0,357 0,358	4,108
8	64,1	0,001 0,005 0,01 0,05 0,1 0,13	0,010 0,0707 0,1 0,223 0,316 0,360	0,8410 0,7000 0,6275 0,4810 0,4325 0,4140	0,8410 0,3500 0,6275 0,2405 0,4325 0,5382	10^{-2} 10^{-2} 10^{-1} 10^{-1} 10^{-1} 10^{-1}	91,46 21,97 12,25 3,198 1,778 1,429	1,96123 1,34185 1,08814 0,50488 0,24993 0,15503	0,116 0,079 0,064 0,030 0,015 0,009	0,128	0,362 0,398 0,409 0,425 0,440 0,455	0,338 0,337 0,333 0,315 0,315 0,324	4,143
9	76,8	0,001 0,005 0,01 0,05	0,010 0,0707 0,1 0,223	0,8175 0,6510 0,5750 0,4180	0,8175 0,3255 0,5750 0,2090	10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{-1}	54,09 23,63 13,37 3,680	1,97354 1,37346 1,12613 0,56585	0,117 0,081 0,066 0,033	0,105	0,363 0,390 0,412 0,424	0,317 0,308 0,315 0,294	4,159

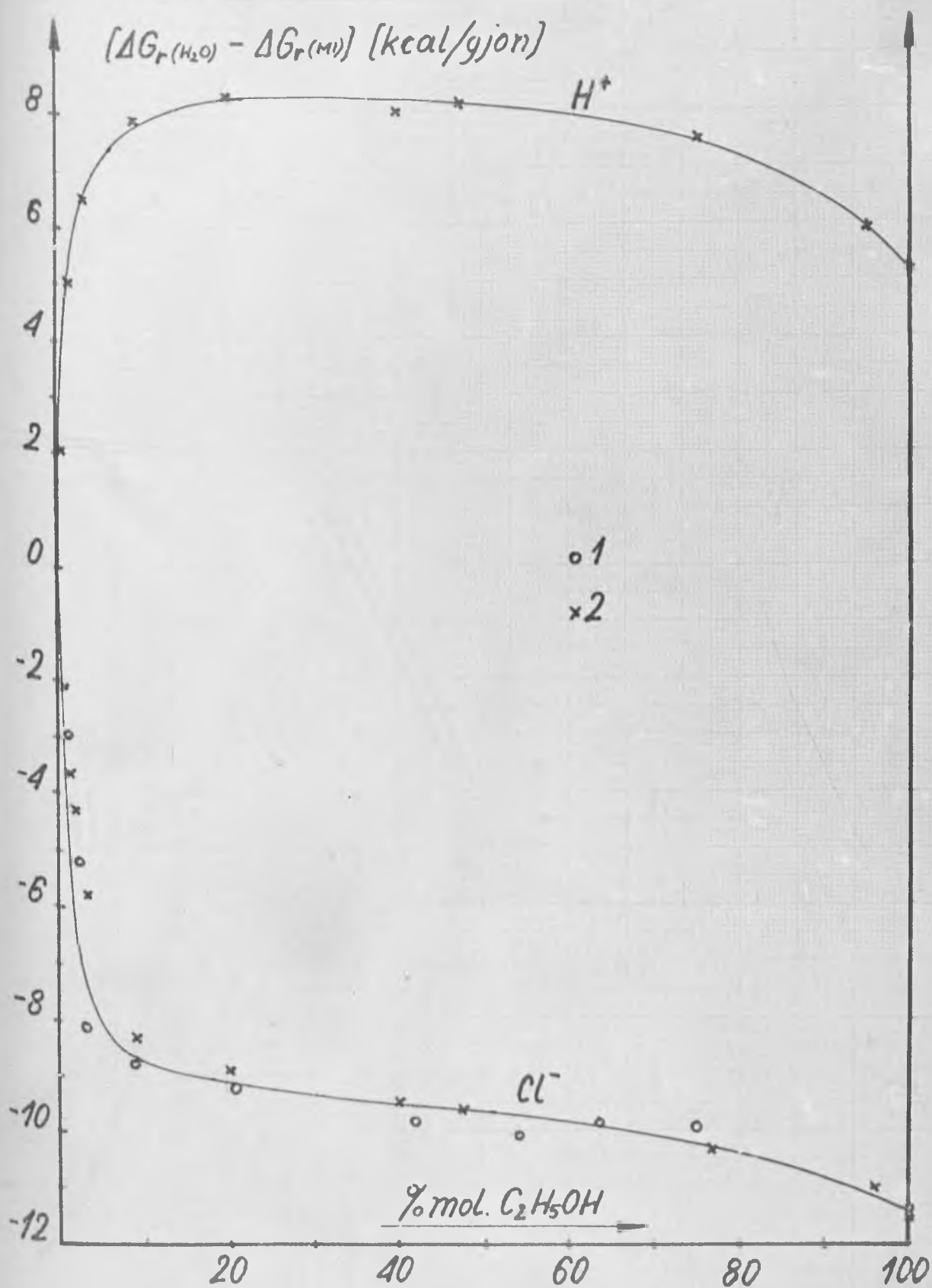


Rys.15 Ekstrapolacja graficzna wartości ϵ_c dla mieszanin etanolowo-wodnych

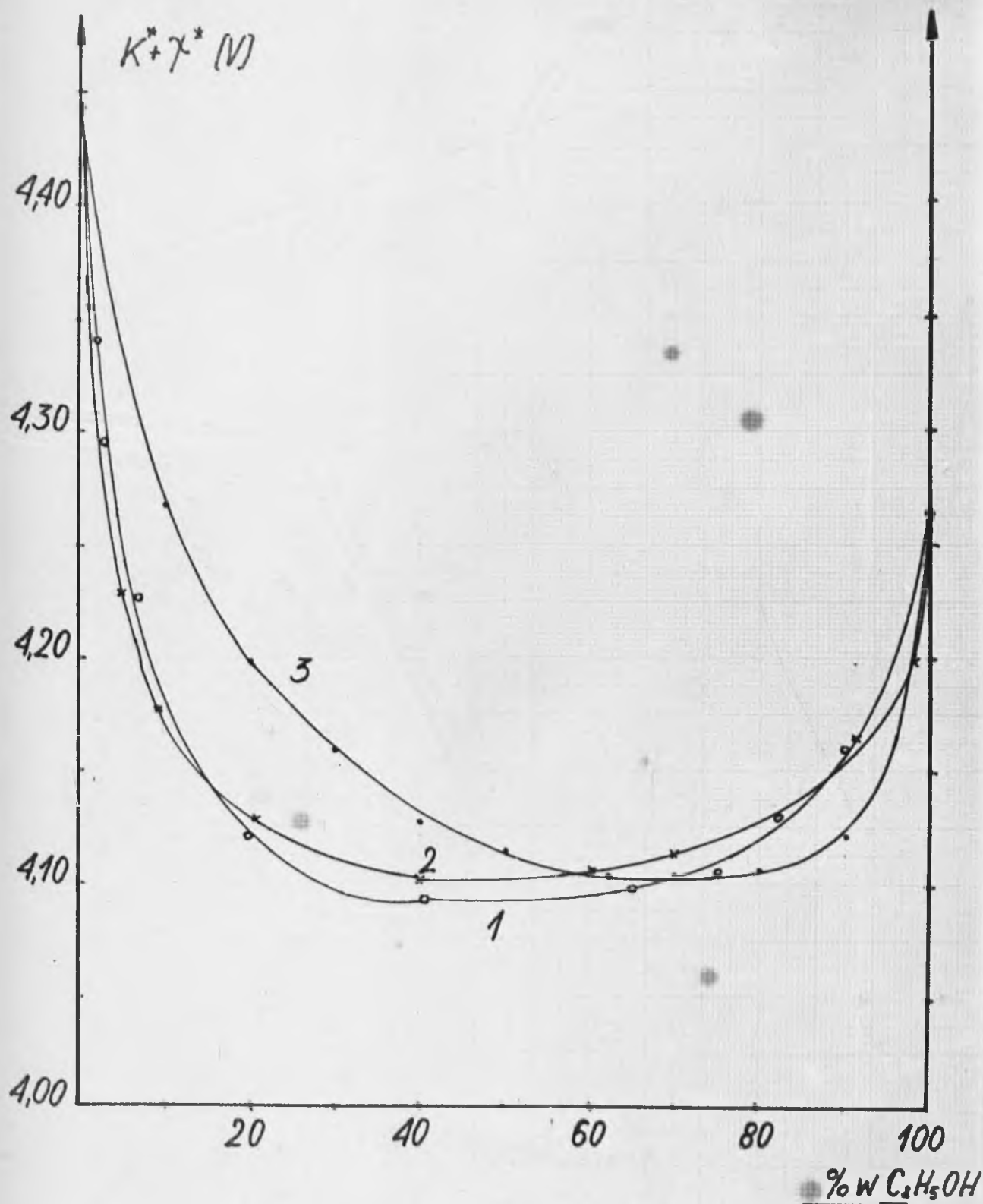
TABELA XI

Wartości zmian rzeczywistych swobodnych energii solwatacji jonów chlorkowych i wartości $K_{MI}^* + \chi_{MI}^*$ dla mieszanin etanolowo-wodnych

% wag. etanola	wg Hybryna /141/ z danych Jośw.				$E_{A_2, U}^{0*}$ /V/
	$\Delta G_{r_{H_2O}} - \Delta G_{r_{MI}}$ /kcal/gjon/	$K^* + \chi^*$ /V/	$\Delta G_{r_{H_2O}} - \Delta G_{r_{MI}}$ /kcal/gjon/	$K^* + \chi^*$ /V/	
1,5	-2,28	4,35			0,221
1,92			-2,92	4,34	0,221
2,5	-3,79	4,31			0,221
4,15			-5,19	4,29	0,220
4,6	-5,31	4,24			0,220
7,55			-8,17	4,23	0,219
9,6	-6,91	4,18			0,216
19,8			-8,74	4,12	0,205
20,5	-8,30	4,13			0,201
40,0	-8,94	4,11			0,195
40,05			-9,42	4,09	0,195
63,3	-9,38	4,11			0,170
65,05			-9,95	4,10	0,165
70,4	-9,52	4,12			0,156
75,05			-10,14	4,11	0,146
82,05			-9,75	4,14	0,128
89,45			-9,91	4,16	0,105
91,0	-10,28	4,15			0,095
99,0	-11,01	4,19			0,020
100,0	-11,50	4,268	-11,39	4,276	-0,076



Rys.16 Zmiany rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów dla mieszanin etanolowo-wodnych
1-dane doświadczalne wg tabeli XI; 2-dane wg Rybkina /141/



Rys.17 Zmiany wartości $K^* + \gamma^*$ dla mieszanin etanolowo-wodnych. 1-dane doświadczalne wg tabeli XI; 2-dane wg Rybkina /141/; 3-dane wg Parsonsá /118/ dla mieszanin metanolowo-wodnych

8.3.2. Zmiany rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jonów w mieszaninach DMF-woda

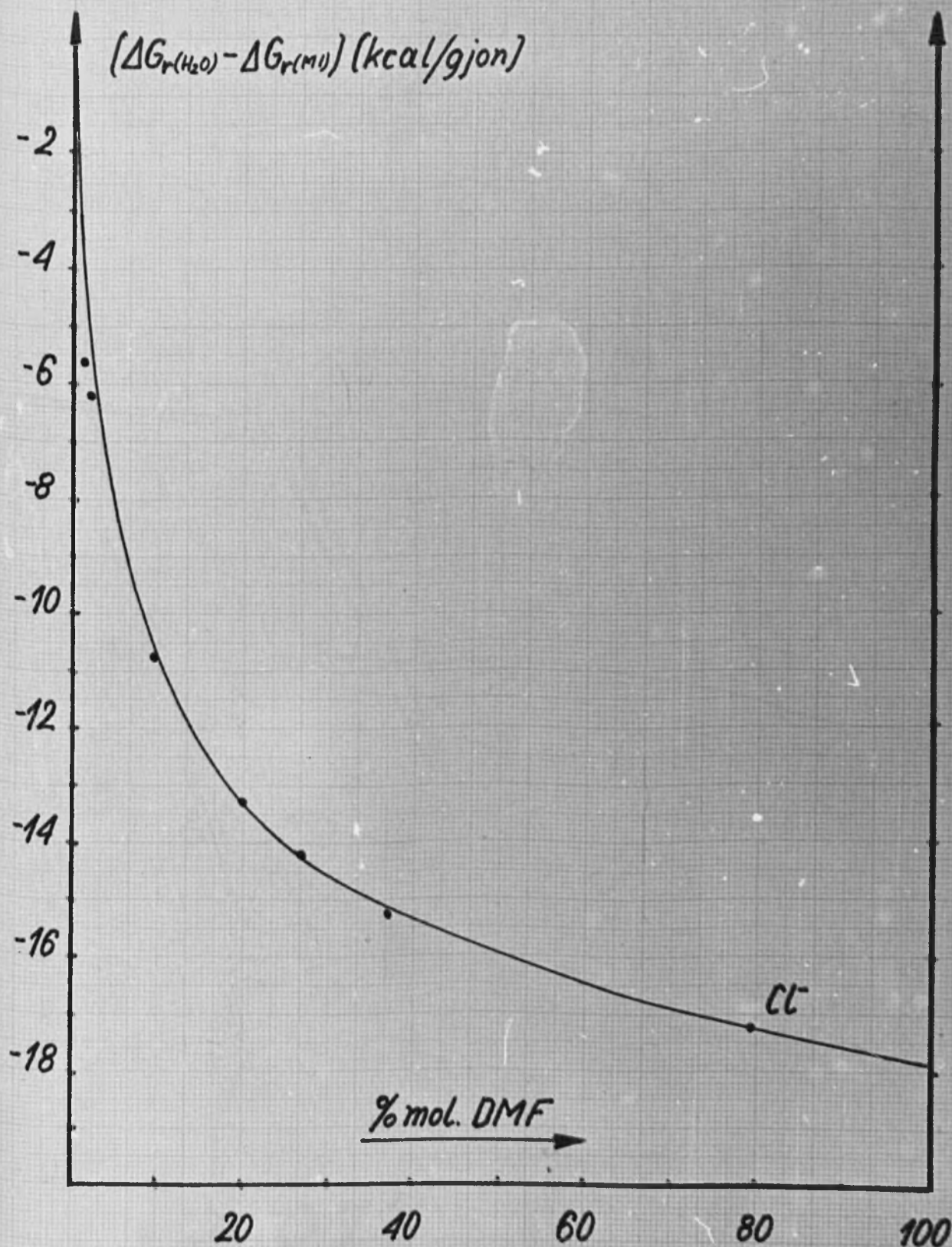
Wyniki pomiarów SEM ogniwa Kenrick'a (XI) (tabela VIII) posłużyły do analogicznego, jak w przypadku mieszania etanol - woda, obliczenia zmian rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów przy ich przejściu od wody do rozpuszczalnika mieszanego. Do obliczeń użyto wartości $E_{A_{\kappa}}^{\sigma}$ i $\gamma_{\kappa}^{\pm}$ wg Piotrowa i Umińskiego /198,202/ oraz Jakuszeńskiego, Kozłowskiego i Granasikowej /5,9/. Wykonano tabelę analogiczną do tabeli X i na tej podstawie graficznie ekstrapolowano średnie wartości ϵ_e .

TABELA XII

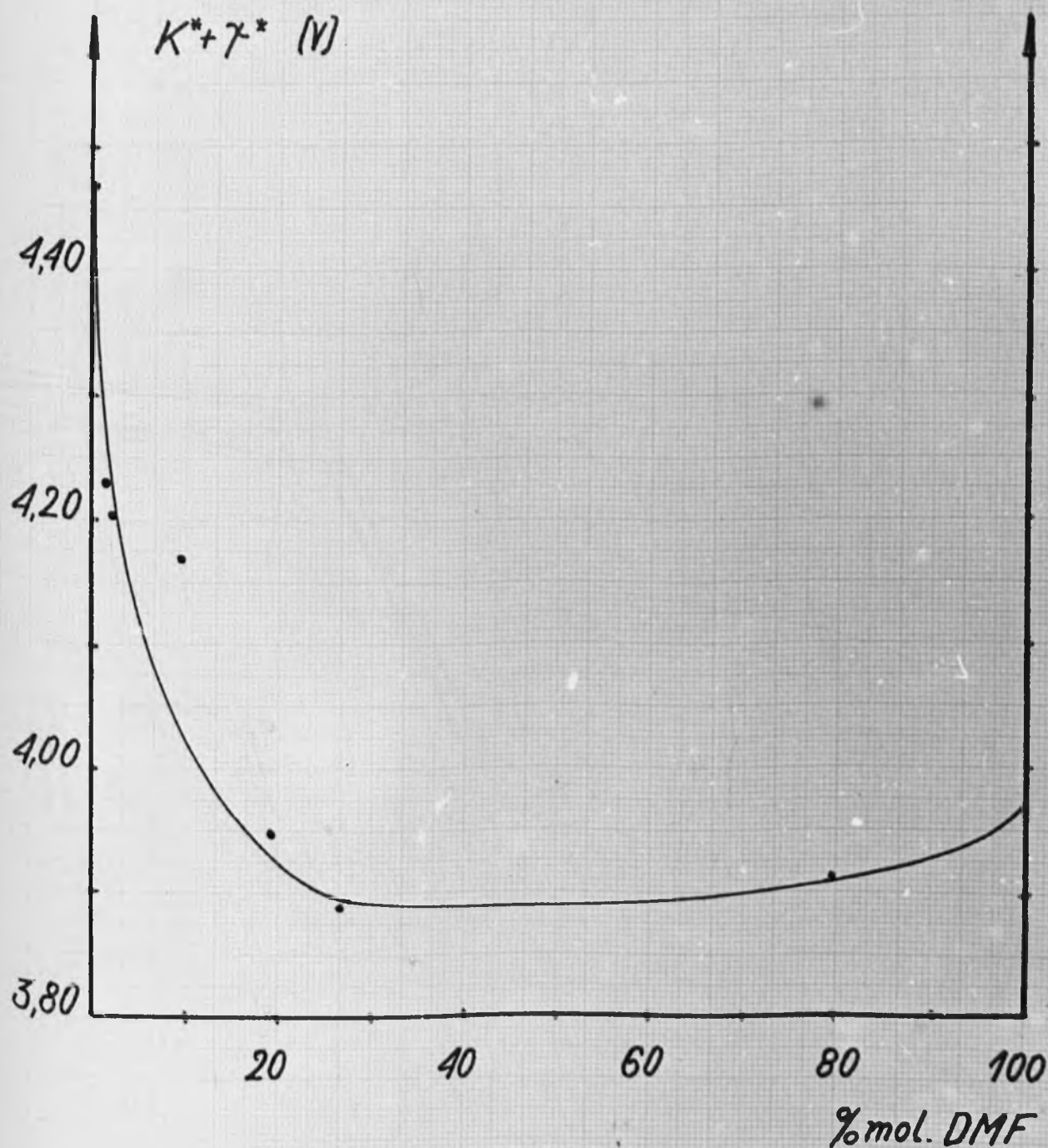
Wartości zmian rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów chlorkowych i wartości $K_{m1}^{\pm} + \gamma_{m1}^{\pm}$ dla mieszanin dwumetyloformamid-woda

nr miesz.	% wag. DMF	% mol. DMF	$\Delta G_{r_{m10}} - \Delta G_{r_{m1}}$ /kcal/gjon/	$K_{m1}^{\pm} + \gamma_{m1}^{\pm}$ /v/	$E_{A_{\kappa}, Cl}^{\sigma}$ /v/
1	2	3	4	5	6
13	5,0	1,3	- 5,58	4,23	0,221
14	10,5	2,5	- 6,16	4,21	0,216
15	30,05	9,5	-10,67	4,17	0,191
16	50,15	19,8	-13,22	3,94	0,176
17	60,05	27,3	-14,22	3,91	0,168
18	70,85	37,4	-15,31	3,88	0,146
19	94,00	79,3	-17,18	3,91	0,033
	100,0	100,0	-17,90	3,97	-0,056

Wartości dla 100% DMF uzyskano poprzez graficzną ekstrapolację $\Delta G_{r_{m10}}^{\sigma} - \Delta G_{r_{m1}}^{\sigma} = f(\% \text{ mol})$. Wobec spływania roztworów w płaszczyźnie wodnym stworzonym przez roztwór odniesienia wykonywanie pomiarów SEM dla higroskopijnego DMF miałoby się o celu. Ekstrapolacja taka uzasadniona jest monotonicznym przebiegiem omawianej krzywej.



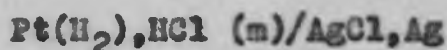
Rys.18 Zmiany rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów chlorkowych w mieszaninach DMF-woda



Rys.19 Zmiany wartości $K^* + \gamma^*$ dla mieszanin DMF-woda

8.3.3. Zmiany rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jonów w mieszaninach formamid-woda

Wartości $E_{\text{Ag,Cl}^-}^{\text{ox}}$ w mieszaninach formamidowo-wodnych uzyskano przy pomocy równolegle prowadzonych w Katedrze Chemii Nieorganicznej pomiarów /203/ SEM ogniwa bez przesłonięcia



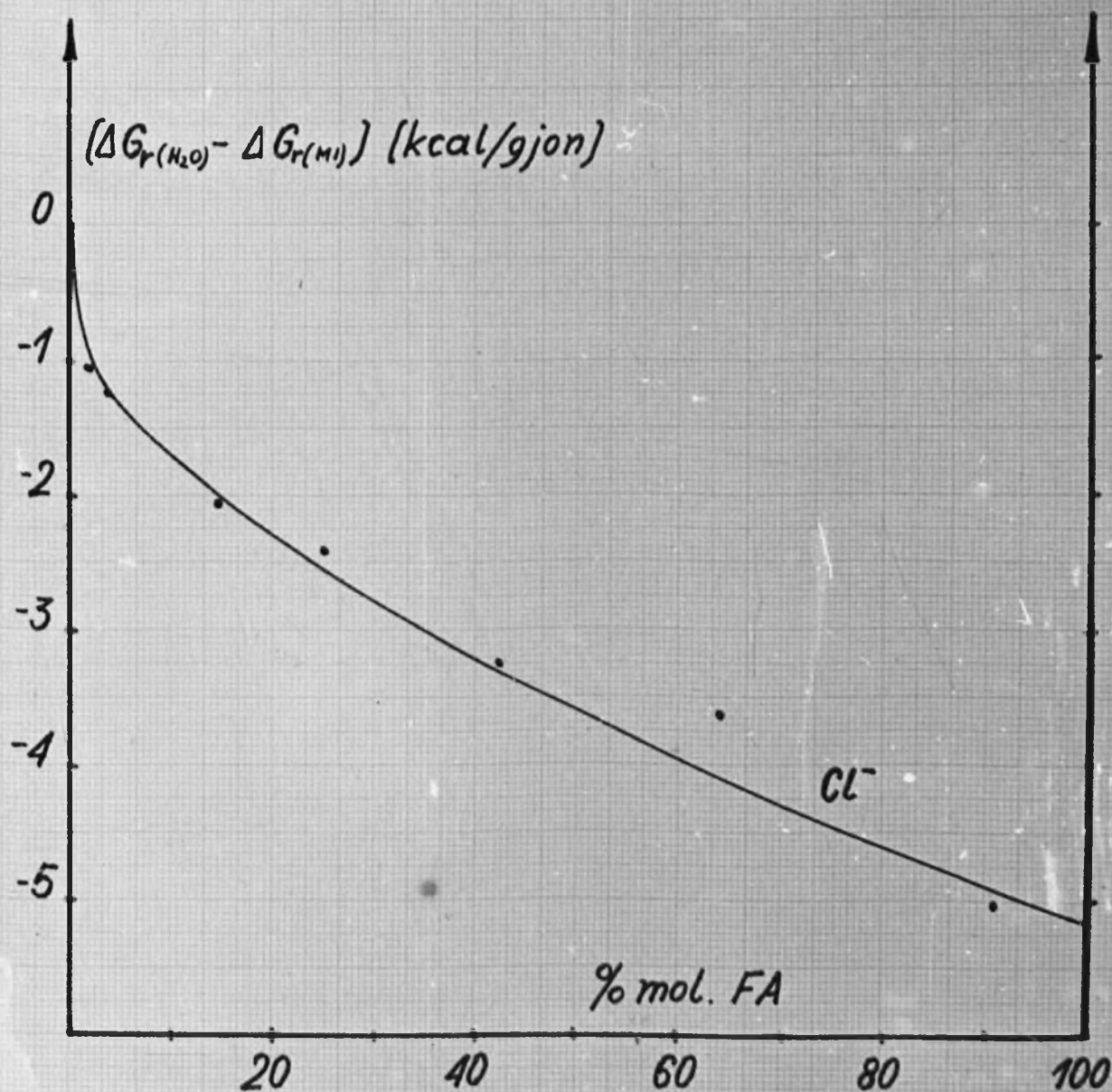
w mieszaninach formamidowo-wodnych. Na podstawie tychże pomiarów obliczono również wartości $\gamma_{\text{r}}^{\pm}$. Wartość $E_{\text{Ag,Cl}^-}^{\text{ox}}$ dla PA wzięto z pracy Agarwala /205/. Wartości ϵ_{c} obliczono w sposób podany dla mieszanin etanol-woda.

TABELA XIII

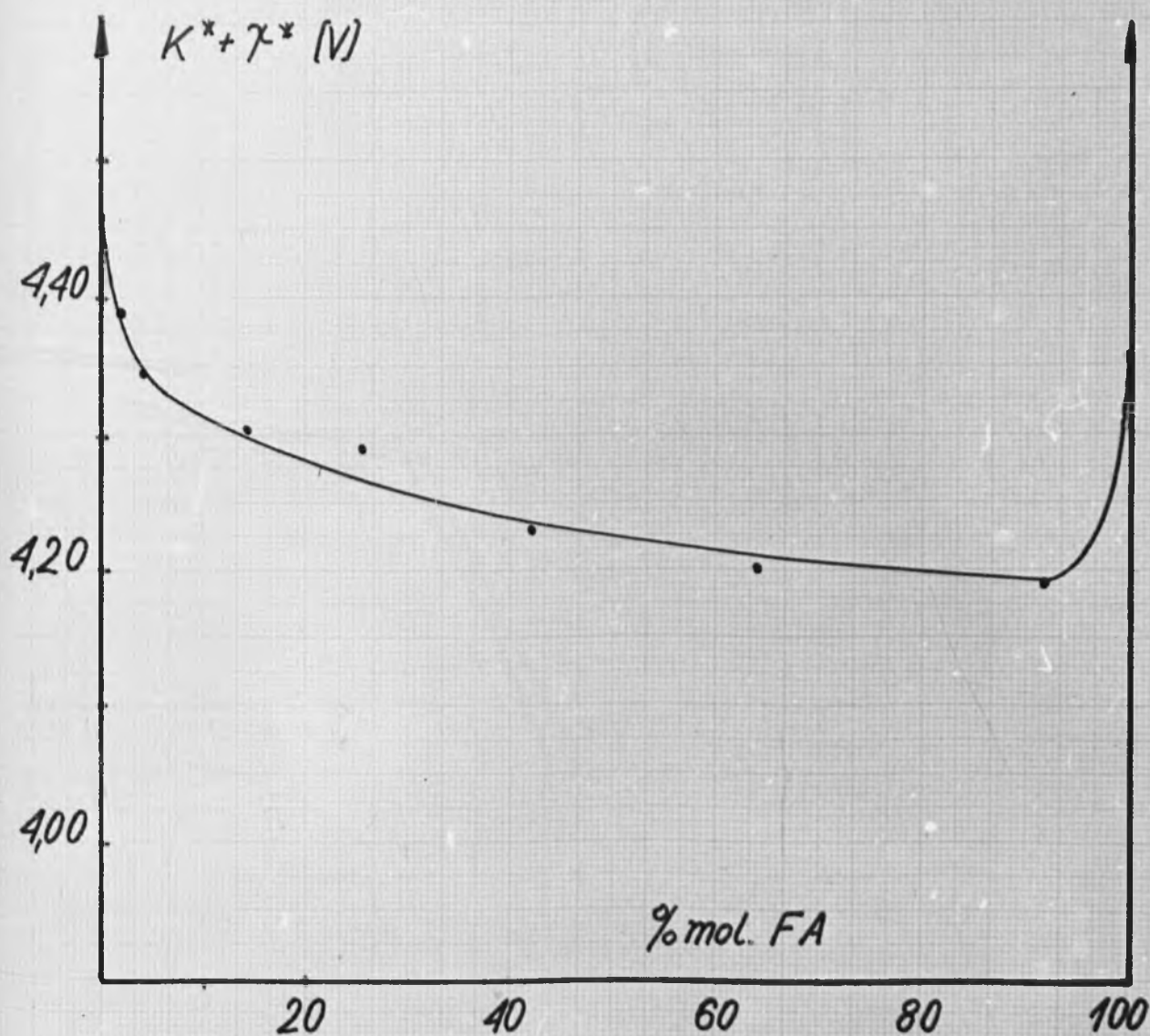
Wartości zmian rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów chlorkowych i wartości $K_{\text{m}}^{\pm}, \gamma_{\text{m}}^{\pm}$ dla mieszanin formamidowo-wodnych

Nr mies.	% wag. PA	% mol. PA	$\Delta G_{\text{F}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{Cl}^-} - \Delta G_{\text{F}_{\text{m}}}^{\text{Cl}^-}$ /kcal/gjon/	$K_{\text{m}}^{\pm} + \gamma_{\text{m}}^{\pm}$ /V/	$E_{\text{Ag,Cl}^-}^{\text{ox}}$ /V/
1	2	3	4	5	6
20	4,95	2,05	- 1,06	4,39	0,300
21	9,88	4,19	- 1,22	4,37	0,315
22	28,95	14,00	- 2,04	4,30	0,345
23	47,15	26,2	- 2,38	4,29	0,358
24	64,65	42,1	- 3,24	4,23	0,368
25	81,50	63,8	- 3,63	4,20	0,376
26	96,53	91,6	-55,12	4,19	0,322
	100,0	100,0	- 5,13	4,26	0,205

Wartość $\Delta G_{\text{F}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{Cl}^-} - \Delta G_{\text{F}_{\text{m}}}^{\text{Cl}^-}$ dla 100% PA uzyskano na drodze ekstrapolacji graficznej.



Rys.20 Zmiany rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów chlorkowych w mieszaninach FA-woda



Rys.21 Zmiany wartości $K^* + \gamma^*$ dla mieszanin FA-woda

6.5.4. Badanie wpływu kwasu propionowego na potencjał powierzchniowy rozpuszczalników mieszanych

Poniary SEM ognia Kenrick'a (XI) zawierającego dodatki kwasu propionowego do rozpuszczalników mieszanych etanol-woda i formid^{am}-woda miały na celu próbę wyjaśnienia znaku potencjału powierzchniowego wody i etanolu oraz zmian zachodzących w budowie warstwy powierzchniowej.

Jak wynika z danych doświadczalnych Frumkina / 62/ i Kamińskiego i jego współpracowników / 64-117/ alifatyczne kwasy karboksylowe obniżają potencjał powierzchniowy wody. Na powierzchni swobodnej orientują się one w ten sposób, że "zatopieniu" ulega grupa karboksylowa, natomiast łańcuch węglowodorowy kieruje się w stronę fazy gazowej. Tym samym powierzchnia swobodna roztworu przybiera ładunek ujemny.

Wprowadzając alifatyczny kwas karboksylowy, w tym przypadku kwas propionowy, do mieszanego rozpuszczalnika należy uwzględnić wpływ kwasu na potencjał powierzchniowy tego rozpuszczalnika. Wobec tego wzór (8.4) str. 74 przyjmiemy postać:

$$\varepsilon_c^p = (K_{m10} + \gamma_{m10}) - (K_m^* + \gamma_m^*) + \Delta\gamma_p \quad (8.5)$$

gdzie: ε_c - stała wartość obliczona na podstawie równania (8.3) str. 74 dla danego rozpuszczalnika zawierającego kwas propionowy

Odejmując stronami równanie (8.4) i (8.5) otrzymamy dla $\Delta\gamma_p$ wyrażenie:

$$\Delta\gamma_p = \varepsilon_c - \varepsilon_c^p \quad (8.6)$$

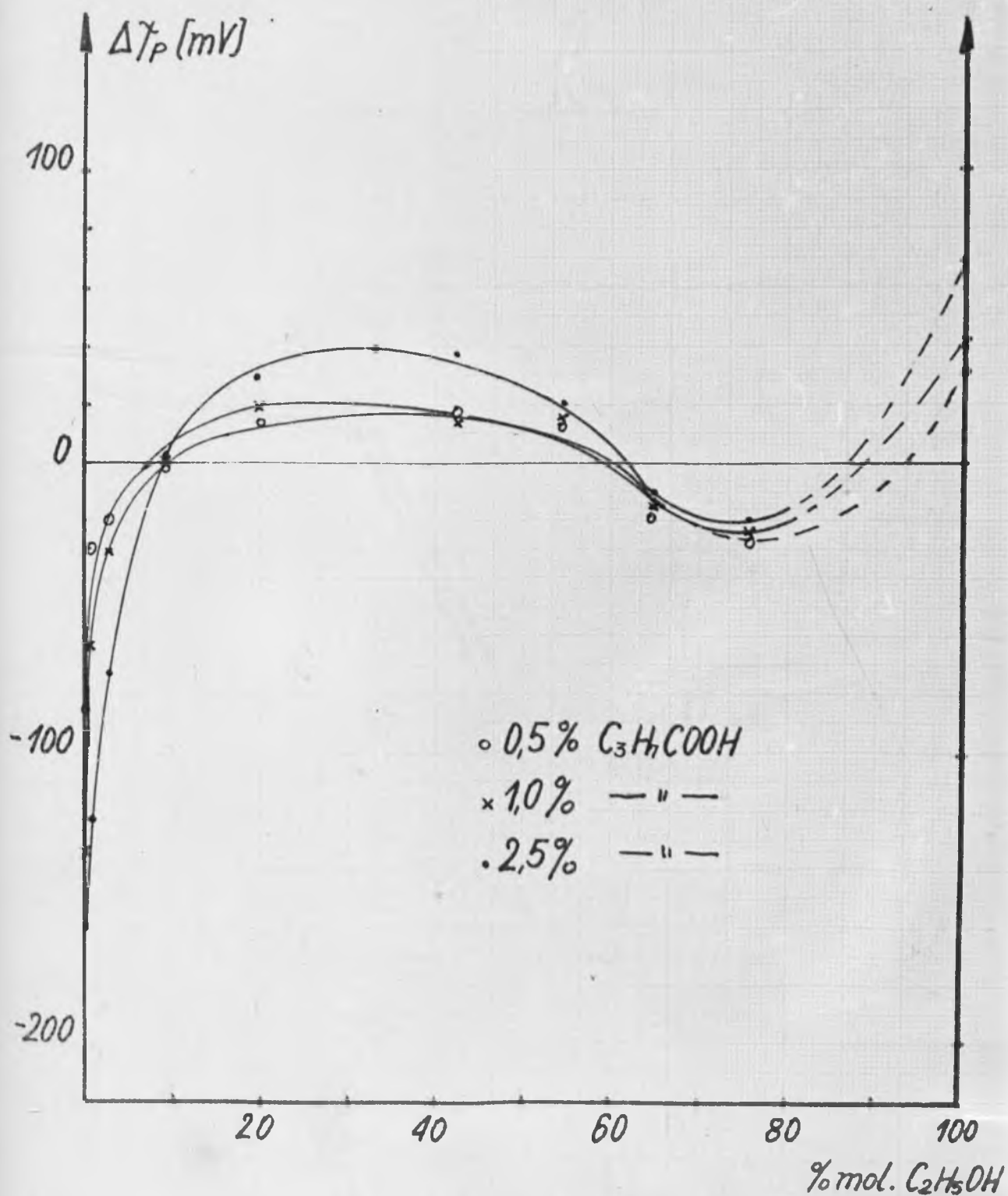
Należy zaznaczyć, że niewielkie ilości kwasu propionowego (0,5; 1,0; 2,5 wag.) wpływają będą jedynie na zmianę potencjału powierzchniowego roztworu ($\Delta\chi_p$), a nie wpływają na zmiany wartości K i K^* . Nie mają one również wpływu na zmiany wartości $E_{A_2, w}^{ox} - \chi_2^*$ w stosowanych mieszaninach.

Wobec powyższego różnica $\Delta\chi_p$ ze wzoru (8.6) spowoduje się do różnicy mierzonych potencjałów elektrod zanurzonych w badanym rozpuszczalniku mieszanym i w tym samym rozpuszczalniku zawierającym dodatek kwasu propionowego. Potencjał elektrod pomiarowych odnosi się każdorazowo do potencjału układu odniesienia w stosowanym ogniwie Kenrick'a (XI).

TABELA XIV

Wpływ kwasu propionowego na potencjał powierzchniowy rozpuszczalników mieszanym etanolowo-wodnym

Nr miesz.	% mol. etanolu	% wag. kwasu prop.	0,005M LiCl		0,05M LiCl	
			SEM /mV/	$\Delta\chi_p$ /mV/	SEM /mV/	$\Delta\chi_p$ /mV/
1	2	3	4	5	6	7
27	0,00	0,5	40	- 90	60	- 80
		1,0	80	-135	125	-120
		2,5	165	-160		
28	0,75	0,5	130	- 30	175	- 35
		1,0	160	- 60	195	- 50
		2,5	210	-120		
29	3,28	0,5	245	- 25	290	- 24
		1,0	250	- 35	290	- 32
		2,5	280	- 72		
30	8,81	0,5	330	5	385	4
		1,0	330	5	390	1
		2,5	353	2		
31	21,05	0,5	360	20	430	20
		1,0	350	32	403	30
		2,5	355	27		



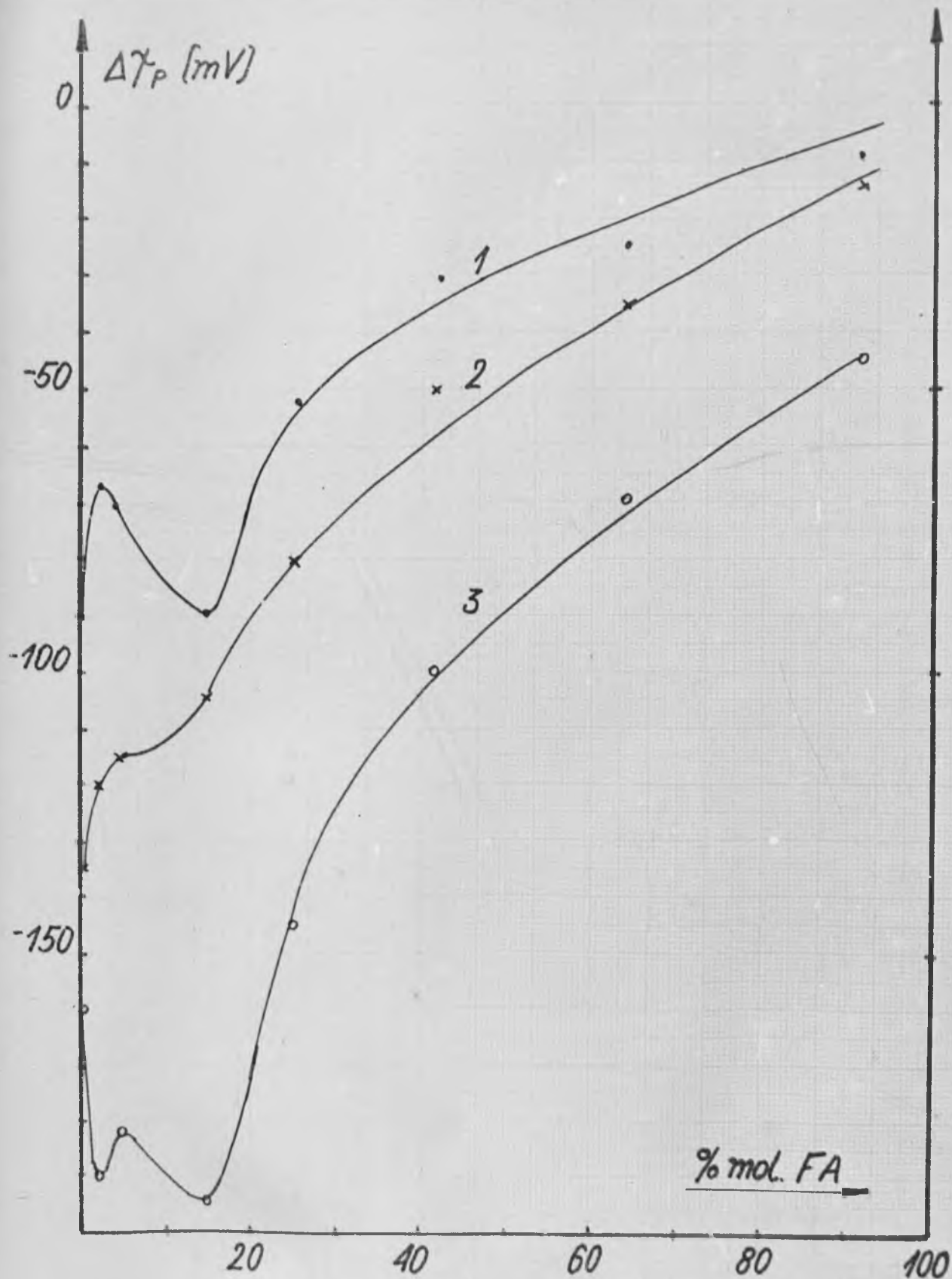
Rys.22 Zmiany potencjału powierzchniowego mieszanin etanolowo-wodnych ($\Delta\gamma_p$) pod wpływem kwasu propionowego

1	2	3	4	5	6	7
32	42,3	0,5	385	15	445	15
		1,0	375	27	430	28
		2,5	365	33		
33	53,7	0,5	390	16	445	18
		1,0	385	23	425	27
		2,5	380	28		
34	64,1	0,5	410	-20	460	-21
		1,0	400	-10	460	-24
		2,5	400	-10		
35	76,8	0,5	420	-27	470	-24
		1,0	415	-22	470	-25
		2,5	415	-20		
36	100,0	0,5	425	32		
		1,0	415	41		
	Błąd pomiaru wynosił 1 - 5 mV					
Elektroda chlorosrebrena w roztworze badany była ujemna we wszystkich przypadkach						

TABELA XV

Wpływ kwasu propionowego na potencjał powierzchniowy
rozpuszczalników formamidowo-wodnych. Stężenie LiCl = 0,005m

Nr nieśc.	% mol. FA	% wag. kwasu propion.	SEM /mV/	ΔY_p /mV/
1	2	3	4	5
27	0,0	0,5	40	- 90
		1,0	80	-135
		2,5	165	-160
37	2,05	0,5	25	- 65
		1,0	85	-120
		2,5	155	-190



Rys.23 Zmiany potencjału powierzchniowego mieszanin FA-woda ($\Delta\gamma_p$) pod wpływem kwasu propionowego o stężeniach: 1-0,5% wag.; 2-1,0% wag.; 3-2,5% wag.

1	2	3	4	5
38	4,19	0,5	38	- 70
		1,0	80	-115
		2,5	154	-120
39	14,0	0,5	50	- 90
		1,0	75	-105
		2,5	155	-195
40	26,0	0,5	60	- 52
		1,0	85	- 80
		2,5	152	-145
41	42,1	0,5	90	- 30
		1,0	110	- 50
		2,5	160	-100
42	63,8	0,5	95	- 25
		1,0	110	- 35
		2,5	140	- 70
44	91,6	0,5	160	- 10
		1,0	165	- 15
		2,5	195	- 45

Błąd pomiaru nie przekraczał 4 mV

Elektroda chlorosrebrna w roztworze
badany nieży każdorazowo znak "-"
w stosunku do układu odniesienia

Uzyskane wartości zmian rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jona chlorkowego są zgodne z danymi literaturowymi i wynoszą $-11,39$ kcal/gjon ($-11,50$ kcal/gjon wg Rybkina /141/) dla etanolu i $-5,13$ kcal/gjon (wg Parsonsa /118/ $-3,9$ kcal/gjon) dla formamidu. Różnica ($\Delta G_{r_{H_2O}}^{u-} - \Delta G_{r_{DMF}}^{u-}$) $= -17,6$ kcal/gjon dla deumetyloformamidu uzyskana była po raz pierwszy.

Bezwzględnych wartości $\Delta G_{r_m}^{u-}$ dla etanolu, DMF i FA oraz dla ich mieszanin z wodą w niniejszej pracy nie usiłowane wyznaczać. Wyznaczenie bezwzględnych wartości rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jona, jak wspomniano w rozdz. 3 jest związane z problemem podziału energii solwatacji soli lub z przyjęciem określonego modelu solwatacji. Przyjęte przez wielu autorów wartości rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów w wodzie i rozpuszczalnikach niewodnych wykazują znaczne różnice. Różnice te przekraczają wartość 10 kcal/gjon dla tych samych rozpuszczalników.

Z podanych poprzednio wykresów wynika, że krzywe zależności ($\Delta G_{r_{H_2O}} - \Delta G_{r_m}$) $= f(x)$ mają charakterystyczne załamania przy zawartości $15-17\%$ molowych etanolu (rys. 16) i DMF (rys. 18) oraz 3% molowych formamidu (rys. 20). Należy sądzić, że punkty takie charakteryzują zmiany właściwości roztworu elektrolitu w rozpuszczalniku mieszanym.

Aleksandrow i Pańkova /201/ stwierdzili dla zawartości $15-17\%$ molowych etanolu istnienie punktu załamania krzywej zależności zmian chemicznej energii solwatacji chlorekodu od składu mieszanin etanol-woda i nieco przesunięty, w kierunku większych zawartości etanolu, punkt załamania krzywej zależności entalpii rozpuszczenia elektrolitu od składu mieszaniny.

Krzywe na rys. 16, 18 i 20 wykazują gwałtowne zmiany wartości rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jona chlorkowego przy niewielkich zawartościach rozpuszczalnika

niewodnego w mieszaninie. Taki przebieg zależności przypisać należy gwałtownym zmianom potencjału powierzchniowego rozpuszczalnika pod wpływem małych dodatków składnika niewodnego. Parsons /118/ stwierdził podobny wpływ małych domieszek metanolu na potencjał powierzchniowy mieszaniny metanol-woda. Przyrost 80% wartości $\Delta\gamma_m^*$ występował przy zawartościach 20% molowych metanolu. Z. Görlich /65,66,71/ w mieszaninie wodno-etanolowej zaobserwowała podobne zjawisko przy zawartości ok. 10% molowych etanolu. Autorzy tłumaczą to zjawisko aktywnością powierzchniową, czyli adsorpcją alkoholi na powierzchni wody i wypchnięciem z powierzchni swobodnej roztworu zorientowanych dipoli wodnych.

Przebieg krzywych zależności $(\kappa_m^* + \gamma_m^*) = f(x)$

(rys. 17, 19, 21) dostarcza, jak wspomniano, informacji o zjawiskach zachodzących zarówno na powierzchni jak i w głębi roztworu. Krzywe te wykazują załamania przy zawartościach 15-17% molowych etanolu i DMF, 9% molowych formamidu oraz przy dużych zawartościach rozpuszczalnika niewodnego, tj. dla ok. 80% molowych etanolu i DMF i 90-95% molowych formamidu. Pamiętaj, że przebieg zmian wartości $(\kappa_m^* + \gamma_m^*)$ zawiera w sobie sumę zmian wielkości, z których jedna (κ^*) związana jest z energią solwatacji jonów. Zmiany $\kappa_{m,0}^* - \kappa_m^*$ może nam obrazować funkcja $E_{A_1, \kappa}^0 - E_{A_1, \kappa}^* = f(x)$

Przebieg zmian zależności potencjału normalnego elektrody chlorosrebrnej od składu rozpuszczalnika jest podobny dla mieszanin etanol-woda i DMF-woda, natomiast w mieszaninach FA-woda ma zdecydowanie inny charakter (tabela XIII str. 85)

Funkcje $E_{A_1, \kappa}^* = f(x)$ wykazują w badanych mieszaninach punkty charakterystyczne (punkty załamania) w granicach

80% molowych dla mieszanin etanol-woda i DMF-woda oraz 5-10% i 90-95% molowych w mieszaninach formamid-woda.

Więże się to bezpośrednio z wpływem rozpuszczalnika na potencjał odwracalnej elektrody. Infł^{up}ow /51/ wykazał, że przy większych zawartościach rozpuszczalnika niewodnego w mieszaninie występuje nieliniowa zależność pierwotnego efektu ośrodka od odwrótności makroskopowej stałej dielektrycznej. Liniowość ta zachowana jest do zawartości 80% molowych rozpuszczalnika niewodnego (rys. 2 str. 16)

W rozpuszczalnikach zawierających większą ilość składnika niewodnego następuje wg Lippmanna przesłusztowanie jonów tj. zamiana ich wodnej otoczki na otoczkę cząsteczek rozpuszczalnika niewodnego. Wynikające stąd zmiany swobodnej energii solwatacji (ΔG_s) decyduje więc o wartości różnicy potencjałów normalnych elektrody odwracalnej w wodzie i rozpuszczalniku mieszanym (ws^oór 3.6 str. 15).

Porównanie przebiegu krzywych $E_{A_1, A_2}^{or} = f(x)$ (tabela XI i XII) oraz krzywych $(K_{m_1}^* + \gamma_{m_1}^*) = f(x)$ na rys. 17 i 19 wskazuje, że niewielkim zmianom wartości E_{A_1, A_2}^{or} odpowiadają duże zmiany $(K_{m_1}^* + \gamma_{m_1}^*)$ przy niewielkich zawartościach niewodnego rozpuszczalnika w mieszaninach etanol-woda i DMF - woda. Gwałtowny skok krzywej $(K_{m_1}^* + \gamma_{m_1}^*) = f(x)$ potwierdza słuszność rozumowania, że przy niedużych zawartościach składnika niewodnego w mieszanym rozpuszczalniku decydującą rolę odgrywa zmiana wartości $(\gamma_{m_2} - \gamma_{m_1}^*)$. Podobne zależności obserwuje się dla mieszanin metanol-woda wg danych Rybkina /141/ i Parsons'a /118/.

Ten sposób rozumowania, słuszny dla mieszanin etanol-woda i DMF - woda, nie stosuje się do mieszanin formamid-woda. Metanol, etanol i DMF są rozpuszczalnikami o zbliżonych przebiegach zależności

$$E_{A_1, A_2}^{or} = f(x)$$

dla mieszanin z wodą oraz o zbliżonych wartościach makroskopowych stałych dielektrycznych czystych rozpuszczalników niewodnych. Wartości stałych dielektrycznych tych rozpuszczalników są znaczenie niższe od D_{H_2O} .

$$D_{C_2H_5OH} = 24,5 \pm 0,2 \text{ w temp. } 25^\circ C / 45, 168, 169, 204 /$$

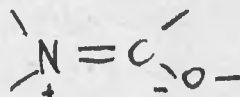
$$D_{DMF} = 36,7 \pm 0,4 \text{ w temp. } 25^\circ C / 206, 208 /$$

Formamid jest rozpuszczalnikiem o wyższej stałej dielektrycznej niż woda.

$$D_{FA} = 109 \pm 0,5 \text{ w temp. } 25^\circ C / 206-209 /$$

Na podstawie badań lepkości, stałych dysocjacji kwasów w formamidzie i podobieństwa stałej dielektrycznej stwierdzono już dość dawno "wodopodobny" charakter formamidu. /210-212/

Reid i Vincent /206/ stwierdzili, że w przypadku anidów w procesach solwatacji biorą udział elektrony π związane C=O rezonansowej formy



przechodzące do wiązania C-N. Solwatacja kationu maleje przy przejściu od DMF do FA /213/.

Wynikać stąd może, że odmienny w porównaniu z mieszaninami etanol-woda i DMF-woda paraboliczny przebieg selektywności

$E_{A_{j,w}}^{\sigma} = f(x)$ spowodowany jest zmianą otoczek solwatacyjnych jonów już przy niewielkich zawartościach formamidu w wodzie i wody w formamidzie. Wobec "wodopodobnego" charakteru formamidu można przypuszczać, że solwatacyjne otoczki jonów może mieć prawie wyłącznie charakter mieszaniny, tj. zawierać zarówno dipole wody jak i dipole formamidu w zakresie składu 10-90% molekularnych FA.

Na podstawie podanego wyżej rozumowania o przebiegu krzywej $(K_{m1}^* \text{ i } \gamma_{m1}) = f(x)$ można przypuszczać, że nasycenie powierzchni mieszanej formazidem, a tym samym ustalenie się wartości $(\chi_{kw} - \gamma_{m1}^*)$, następuje przy większych zawartościach formazidu. Wartości zmian $(\chi_{kw} - \gamma_{m1}^*)$ kompensują w tym przypadku przeciętno do znaku wartości $E_{A, w}^{st} = f(x)$. W takim przypadku ocenić można wartość $(\chi_{kw} - \gamma_{m1}^*)$ na około 450 mV. Wynika stąd, że potencjał powierzchniowy formazidu ma ten sam znak co potencjał powierzchniowy etanolu i DMF.

Badanie zmian potencjału powierzchniowego rozpuszczalników mieszanych pod wpływem kwasu propionowego ($\Delta\gamma_p$) miały między innymi na celu wyjaśnienie zagadnienia znaku potencjału powierzchniowego rozpuszczalników niewodnych w stosunku do potencjału powierzchniowego wody. Jak widać z uzyskanych wyników (tabele XIV i XV i rys. 22 i 23) cel ten nie został osiągnięty. Uzyskano natomiast informacje o zmianach struktury powierzchni mieszanej etanol-woda i FA-woda.

Dla poszczególnych zawartości etanolu przebieg zmian $\Delta\gamma_p$ nie ma charakteru funkcji monotonicznej. Istnieją takie stężenia etanolu (około 9 i 55% mol. etanolu-rys. 22), gdzie kwas propionowy, w zakresie stosowanych stężeń, nie ma wpływu na potencjał powierzchniowy rozpuszczalnika $\Delta\gamma_p$.

W przeliczeniu na stężenia wyrażone w procentach wagowych odpowiada to zawartości około 20% i 80%, a więc mieszaninom najbardziej ektywnym fizjologicznie.

Maksimum funkcji $\Delta\gamma_p = f(x)$ występuje przy zawartości 15-17% molowych etanolu, a więc w mieszaninie omówionej poprzednio. Wypływać stąd może wniosek, że mieszanina ta zachowuje się jak inny rozpuszczalnik zarówno pod względem struktury roztworu jak i powierzchni.

Wobec braku punktów pomiarowych dla mieszanin o niewielkiej zawartości wody w alkoholu, nie można dokładnie określić trzeciego punktu, w którym $\Delta\chi_p$ równałaby się zero.

Dane literaturowe nie wskazują na istnienie punktu charakterystycznego dla tej zawartości etanolu w mieszaninie. Minimum funkcji $\Delta\chi_p = f(x)$ przypada jak widać dla zawartości około 80% molarowych etanolu, t.j. dla mieszaniny omówionej poprzednio.

W świetle znanego $\Delta\chi_p = f(x)$ przebieg tej funkcji można wyjaśnić następująco: albo struktura powierzchni mieszaniny nie zmienia się w sposób ciągły, albo kwas propionowy wobec nasyconia powierzchni mieszaniny etanolem, zmienia swoją orientację powierzchniową. W takim przypadku nie można wysnuć jednoznacznych wniosków o znaku potencjału powierzchniowego etanolu w stosunku do wody.

W przypadku mieszanin FA-woda przebieg krzywej $\Delta\chi_p = f(x)$ (rys. 23) wykazuje kilka punktów charakterystycznych. Trudno byłoby przypisać te systematycznie pojawiające się ekstremalne błędem pomiarowym.

Mieszanina zawierająca 2% molarowe formamidu wykazuje początkowo maksimum funkcji $\Delta\chi_p = f(x)$ dla 0,5% kwasu propionowego, by następnie osiągnąć lokalne minimum dla 2,5% kwasu propionowego. Drugie lokalne ekstremum funkcji $\Delta\chi_p = f(x)$ leży przy zawartości 14% molarowych FA. Leżący pomiędzy nimi punkt na krzywej $\Delta\chi_p = f(x)$, odpowiadający zawartości ok. 4% molarowych FA wydaje się być najbardziej "sstryery".

Takie uhania omawianej krzywej wskazują na stabilizowanie się powierzchni lub zamienną adsorpcję powierzchniową formamidu i kwasu propionowego na powierzchni swobodnej mieszaniny.

Wydaje się, że powierzchnia ta stabilizuje się przy zawartości ok. 25% molarowych FA. Należy zwrócić uwagę, że mieszanina ta ze-

chowie się przy pomiarach SEM jak mieszanina doskonała. Jedynie dla tej mieszaniny zależność $E = f(\sqrt{m})$ ma przebieg liniowy (rys. 14).

Krawie $\Delta\gamma_p = f(x)$ wykazuje przebieg monotoniczny dla zawartości $\sim 29\%$ moliowych FA. Bez względu na wartości należą ze wzrostem zawartości FA w mieszaninie. Wobec braku punktów pomiarowych dla czystego formamidu i dla mieszanin o małej zawartości wody, z domieszkami kwasu propionowego, przybliżoną wartość tej funkcji można uzyskać jedynie drogą ekstrapolacji wielkości uzyskanych dla innych stężeń mieszanin. Ekstrapolacja taka może być jednak ryzykowna, gdyż mały dodatek wody może poważnie zmieniać przebieg analizowanej funkcji. Przyjęcie ekstrapolowanej wartości wskazuje na mniejszy co do wartości bezwzględnej, ale identyczny co do znaku wpływ kwasu propionowego na potencjał powierzchniowy formamidu. Również w tym przypadku nie można wnioskować o znaku $\gamma^*_{HCONH_2}$.

8.4. Wyznaczenie różnic potencjałów powierzchniowych

$\chi_{n_20} - \chi^*_{m_1}$ i przeginięcia skali potencjałów

Zbiór wartości $(K_{n_20} - \gamma_{n_20}) - (K^*_{m_1} + \gamma^*_{m_1})$ dla kilku kolejnych mieszanin stanowi nieznaczony układ równań. Chcąc wyznaczyć jeden ze składników sumy $(K^*_{m_1} + \gamma^*_{m_1})$ dla rozpuszczalników niewodnych należy przyjąć drogę z wartości na drodze jakiegos założenia.

Dla wyznaczenia różnic $(\chi_{n_20} - \chi^*_{m_1})$ i $(K_{n_20} - K^*_{m_1})$ konieczne jest znalezienie innej funkcji zawierającej którą-

kolwiek z omawianych wartości i możliwej do ekstrapolacji.

Na podstawie graficznych odmierzeń, stwierdzono, że zmiany rzeczywistej energii solwatacji nie zależą liniowo od odwrotności stałych dielektrycznych rozpuszczalników mieszanych. Zbadano przebieg funkcji $(\Delta G_{\text{r}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{nr}} - \Delta G_{\text{r}_{\text{MI}}}^{\text{nr}}) = f(1/D)$ dla mieszanin etanol-woda i dwumetyloformamid-woda.

Wartości stałych dielektrycznych stosowanych rozpuszczalników mieszanych o określonym składzie otrzymano na drodze graficznej interpolacji funkcji $D = f(x)$.

Oparto się na wartościach $D = f(x)$ podanych przez Skerlöffa /204/, Izmajłowa /45/, Hanes'a i Kay'a /187/, Peakinó i French'a /188/, Spivoy'a i Shedlovsky'ego /189/ oraz Pietrowa i Uznańskiego /192/ dla mieszanin etanol-woda i DMF-woda. Nie znaleziono jednak danych liczbowych do wyrażenia funkcji $D = f(x)$ dla mieszanin formamidowo-wodnych.

Analogicznie do $(\Delta G_{\text{r}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\alpha^-} - \Delta G_{\text{r}_{\text{MI}}}^{\alpha^-})$ wartości $E^0 - E_{\text{Ag,Cl}^-}^{0\pm}$ również nie są liniowo zależne od odwrotności makroskopowej stałej dielektrycznej rozpuszczalników mieszanych.

Wprowadzono więc funkcję uwikłaną:

$$(\Delta G_{\text{r}_{\text{H}_2\text{O}}} - \Delta G_{\text{r}_{\text{MI}}}) = f(E_{\text{Ag,Cl}^-}^0 - E_{\text{Ag,Cl}^-}^{0\pm})$$

Jej postać graficzna dla mieszanin etanolowo-wodnych podana jest na rys. 24.

Jak podano na str. 74 i 75 :

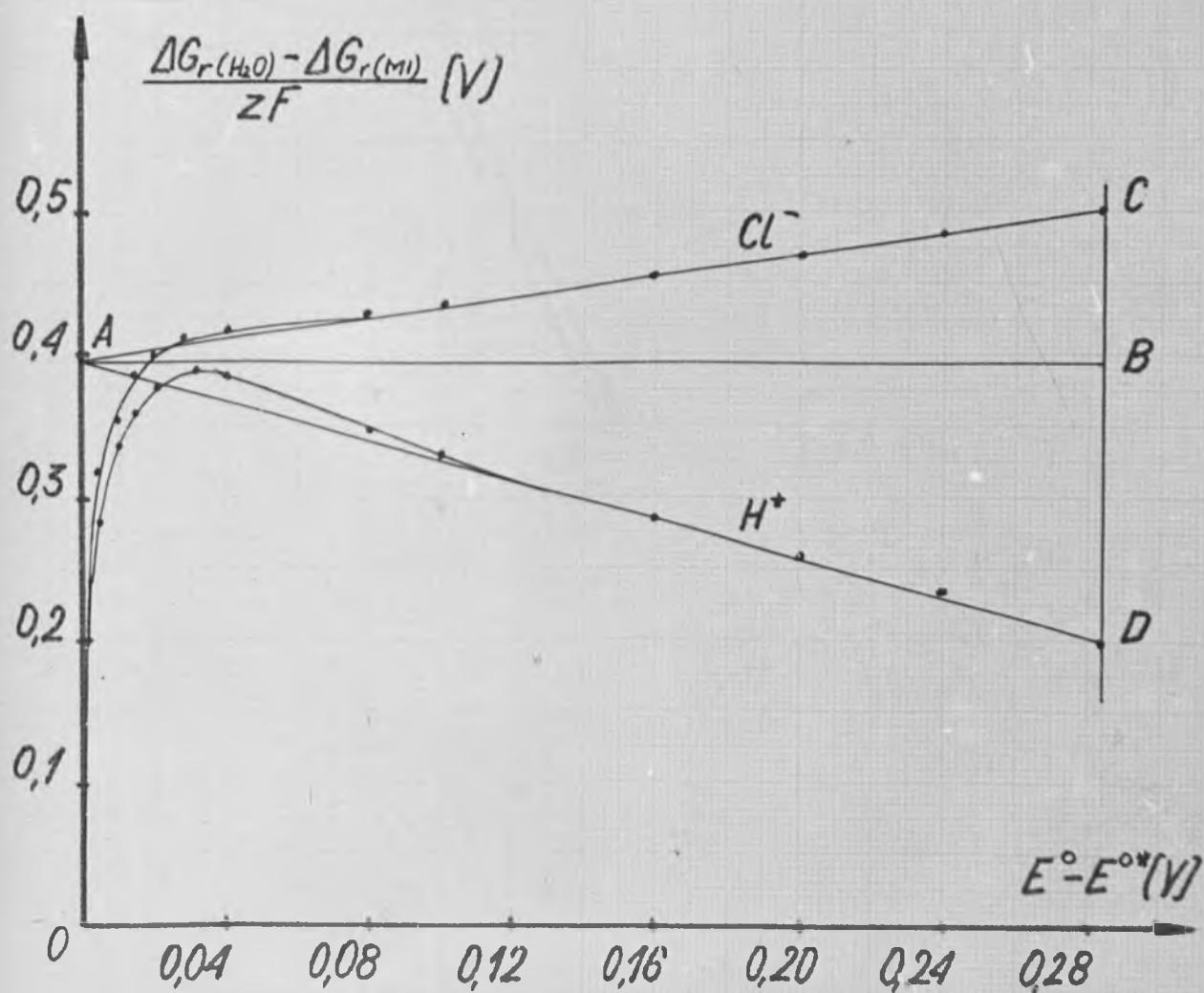
$$\Delta G_{\text{r}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{nr}} - \Delta G_{\text{r}_{\text{MI}}}^{\text{nr}} = \varepsilon_s = (K_{\text{H}_2\text{O}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}}) - (K_{\text{MI}}^* + \chi_{\text{MI}}^*)$$

Wspomniana funkcja uwikłana przyjmuje wówczas bardziej czytelną w omawianych zagadnieniach postać:

$$(K_{\text{H}_2\text{O}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}}) - (K_{\text{MI}}^* + \chi_{\text{MI}}^*) = f(E_{\text{Ag,Cl}^-}^0 - E_{\text{Ag,Cl}^-}^{0\pm})$$

lub inaczej:

$$(K_{\text{H}_2\text{O}} - K_{\text{MI}}^*) + (\chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{MI}}^*) = f(E_{\text{Ag,Cl}^-}^0 - E_{\text{Ag,Cl}^-}^{0\pm})$$



Rys.24 Analiza graficzna funkcji zmian wartości rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów w mieszaninach etanolowo-wodnych

Jak podano wcześniej różnica $K_{H_2O} - K_M^*$ winna stanowić liniową funkcję $(E_{Ag,Cl^-}^0 - E_{Ag,Cl^-}^{ox})$. Nieliniowość funkcji (8.7) należy więc przypisać zmianom $(\gamma_{H_2O} - \gamma_M^*)$

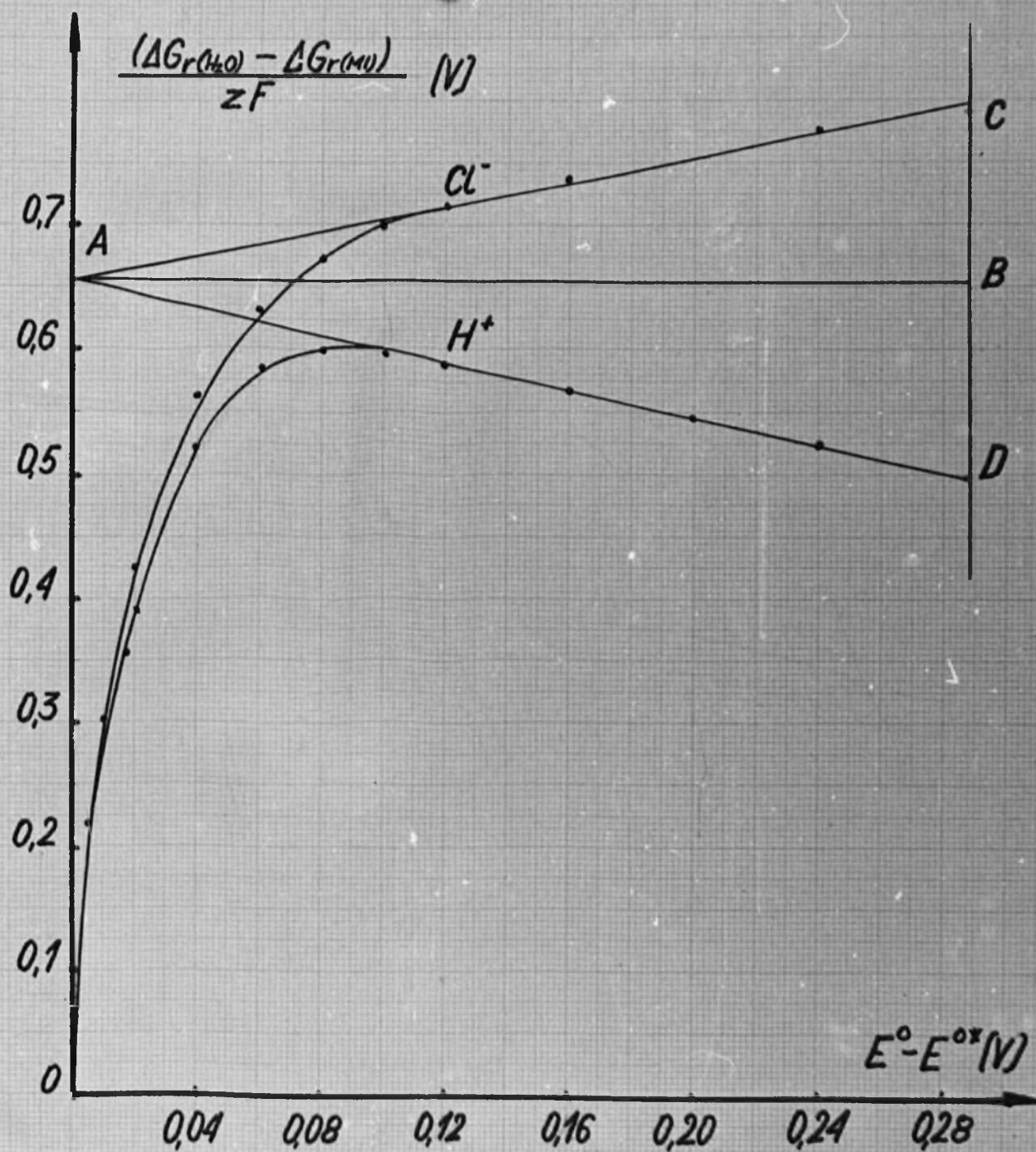
Graficzne postacie funkcji $(\Delta G_{r_{H_2O}} - \Delta G_{r_M})/\Delta F = f(E^0 - E^{ox})$ podane są, jak wspomniano, dla mieszaniny etanolu woda na rys. 24. Punkt załamania krzywej przypada na wartość $(E_{Ag,Cl^-}^0 - E_{Ag,Cl^-}^{ox}) \approx 0,04 \text{ V}$ odpowiadającej zawartości ok. 30% molowych etanolu. Od zawartości powyżej 80% molowych, $(E^0 - E^{ox}) \approx 0,1 \text{ V}$, funkcje ma charakter liniowy. Stwierdzono poprzednio, że dla zawartości etanolu $< 30\%$ molowych w mieszaninie o wartości zmian rzeczywistej energii swobodnej solwatacji jonów decyduje zmiana wielkości potencjału powierzchniowego $(\gamma_{H_2O} - \gamma_M^*)$. Dla zawartości etanolu $> 80\%$ molowych etanolu (ok. 13 moli wody w 1000 g mieszaniny) decydującą rolę odgrywać będzie zmiana struktury wewnętrznej rozpuszczalnika, a co za tym idzie - przesunięcie skali potencjałów $(K_{H_2O} - K_M^*)$ wg Szkodina i współpracowników [215, 216] zmiana taka następuje wówczas, gdy ilość moli wody w 1000g rozpuszczalnika mieszanego < 17 .

Ekstrapolacja liniowe części krzywych na rys. 24 otrzymuje się proste CA i DA oraz prostą AB równoległą do osi zmiennej niezależnej.

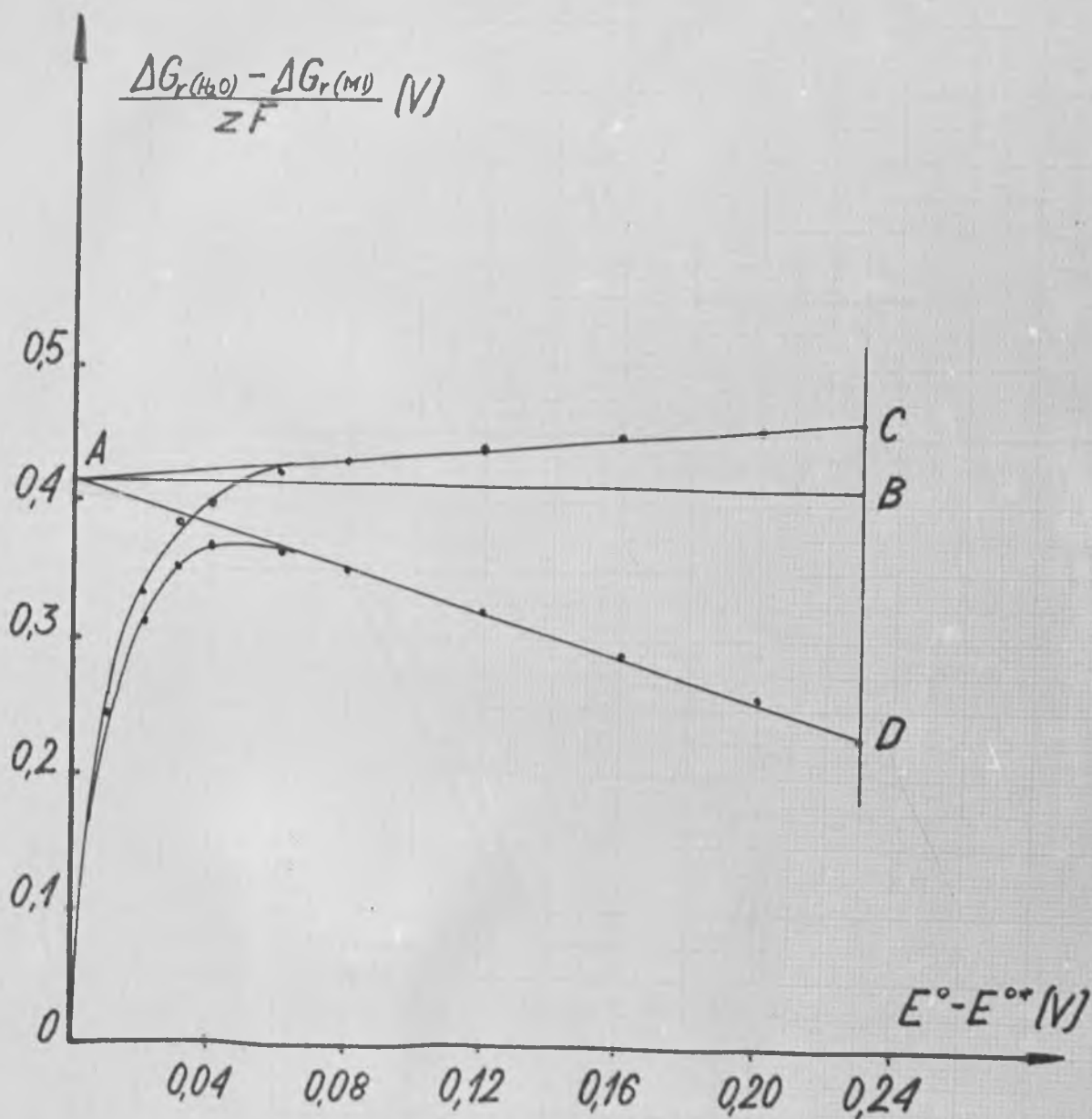
Otrzymany w ten sposób odcinek OA będzie, wobec faktu, że $(K_{H_2O} + \gamma_{H_2O}) = 0$, równy wielkości $(\gamma_{H_2O} - \gamma_M^*)$. Wartość $(\gamma_{H_2O} - \gamma_M^*)$ dla etanolu wynosi na tej podstawie ok. 0,40 V.

Rozważana krzywa od wartości odciętej ok. 0,12 V ok. 85% molowych etanolu uzyskuje charakter prostoliniowy, co należałoby przypisać wyłącznie zmianie $(K_{H_2O} - K_M^*)$ przy nieznacznym wpływie $(\gamma_{H_2O} - \gamma_M^*)$

Na podstawie podanego powyżej rozumowania wyznaczono analogiczne wartości dla metanolu i DMF (rys. 25 i 26).



Rys.25 Analiza graficzna funkcji zmiany wartości rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów w mieszaninach DMF-woda



Rys.26 Analiza graficzna funkcji zmian wartości rzeczywistych energii swobodnych solwatacji jonów w mieszaninach metanol-woda. Dane dla mieszanin metanol-woda wg Rybkina /141/ i Parsonsá /118/

TABELA XVI

Porównanie wartości $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*)$

Rozpuszczalnik	$(\chi_{H_2O} - \chi_m^*)$			
	dane dośw.	Parsons /118/	Franklin /62/	Görlich /65,66,71/
C_2H_5OH	0,40	0,38	0,388	0,39
DMF	0,65	-	-	-
CH_3OH	0,42	0,31	0,34	-

Tabela XVII

Porównanie wyznaczonych wartości przesunięcia skali potencjałów $(K_{H_2O} - K_m^*)$

Rozpuszczalnik	$K_{H_2O} - K_m^*$			
	dane dośw.	Ismajłow /2/	Pleskow /2/	Strehlow /2/
C_2H_5OH	0,20	0,25	-	-
DMF	0,15	-	-	-
CH_3OH	0,20	0,20	0,02	-0,03

Metoda wyznaczania wartości $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*)$ i $(K_{H_2O} - K_m^*)$ na podstawie ekstrapolacji graficznej nie pozwala na określenie przebiegu zmian tych różnic dla mieszanym rozpuszczalników formamidowych. Można jedynie stwierdzić, że zarówno $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*)$ jak i $(K_{H_2O} - K_m^*)$ nie będą liniowo zależne od składu rozpuszczalnika.

Wyznaczenie w analogiczny sposób wartości $(\gamma_{K_{10}} - \gamma_{m1}^*)$ i $(K_{K_{10}} - K_{m1}^*)$ dla formamidu okazało się niemożliwe. Wynika to z charakteru zależności $E_{Ag,Cl^-}^{O^*} = f(x)$. Zależność $(E_{Ag,Cl^-}^O - E_{Ag,Cl^-}^{O^*}) = f(x)$ ma kształt paraboliczny (graficznie), wobec czego funkcja $(K_{K_{10}} - K_{m1}^*) - (\gamma_{K_{10}} - \gamma_{m1}^*) = f(E^O - E^{O^*})$ przybiera postać pętli. Ekstrapolacja jest wówczas bezsensowna.

9.5. Wpływ udziału rozpuszczalnika na potencjał Galvaniego na granicy faz metal/roztwór

Jak wykazano w rozdz. 1 str. 6 stała Jakuszeńskiego $A = -K + \Phi_s^*$ jest wielkością charakterystyczną dla danego rozpuszczalnika i nie zależy od rodzaju metalu /2,5-10/.

Udział rozpuszczalnika w napięciu Galvaniego (Φ_s) na granicy faz metal/roztwór i przesunięcie skali potencjałów (K) w danym rozpuszczalniku są wynikiem zjawisk zachodzących w całej masie rozpuszczalnika. Zmiany składu rozpuszczalnika. Zmiany składu rozpuszczalnika rzutują w różny sposób na strukturę powierzchni i strukturę całego roztworu.

Na podstawie wzoru (1.22) str. 6 również dla każdego rozpuszczalnika mieszanego stałą A wyrazimy jako:

$$A_{m1}^* = -K_{m1}^* + \Phi_s^*$$

Uwzględniając równanie (8.4) str. 74:

$$(K_{K_{10}} + \gamma_{K_{10}}) - E_c = K_{m1}^* + \gamma_{m1}^*$$

Dodając do siebie stronami powyższe równania otrzymamy:

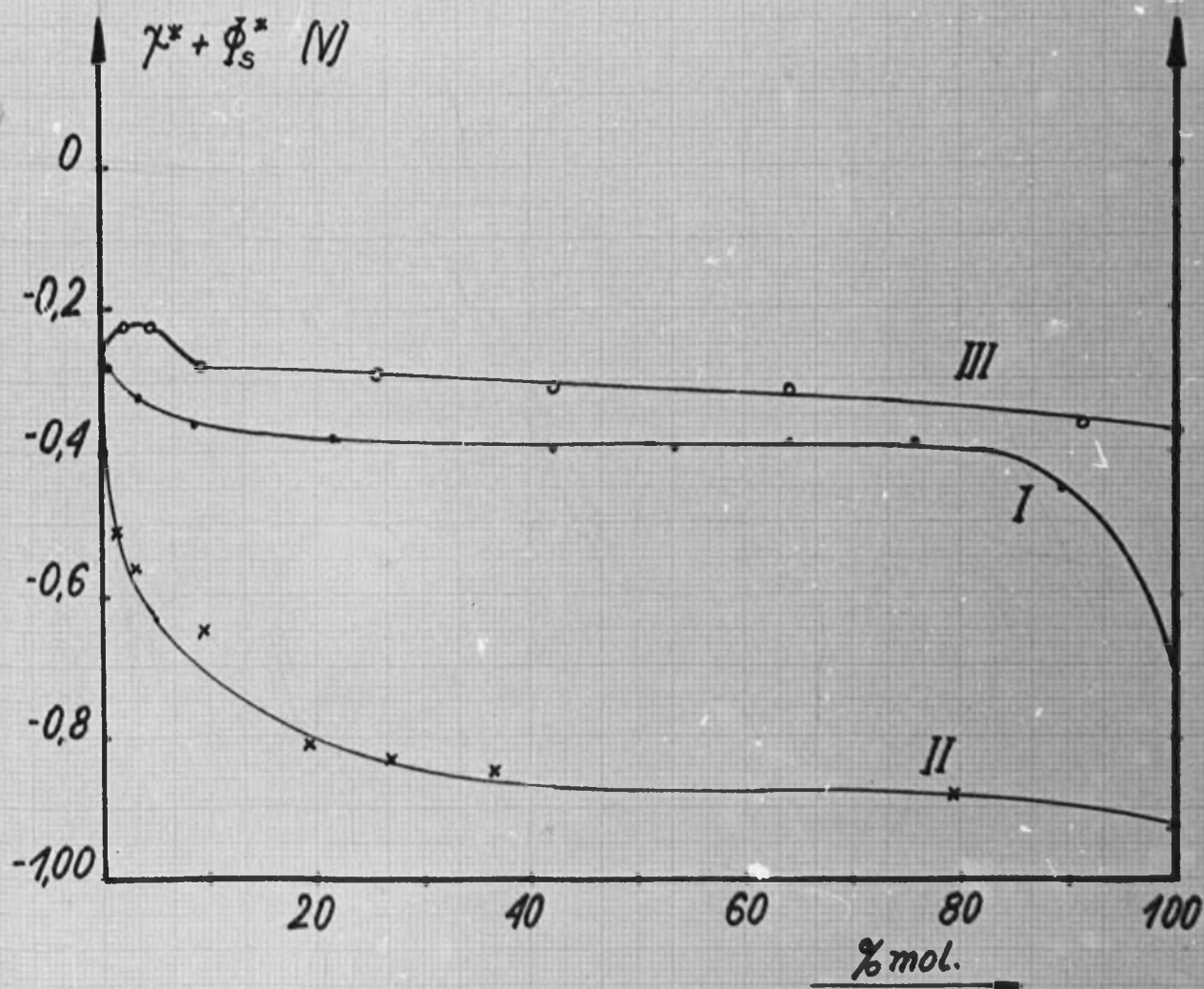
$$A_{m1}^* + [(K_{K_{10}} + \gamma_{K_{10}}) - E_c] = \gamma_{m1}^* + \Phi_s^* \quad (8.8)$$

gdzie wartości liczbowe stałej A_{m1}^* oraz $(K_{m1}^* + \gamma_{m1}^*)$ uzyskuje się na drodze doświadczalnej.

TABELA XVIII

Wartości funkcji $\chi^* + \Phi_s^*$ dla mieszanym rozpuszczalników

Nr mieszaniny	% masy rozp. niew.	Δ_{MI}^* /mV/	$\chi^* + \Phi_s^*$ /V/	rozpuszczalnik
1	2	3	4	5
1	0,00	- 4,72	-0,25	I - Etanol - woda
2	0,75	- 4,63	-0,28	
3	3,28	- 4,55	-0,32	
4	8,81	- 4,48	-0,36	
5	21,05	- 4,47	-0,38	
6	42,3	- 4,50	-0,40	
7	53,7	- 4,51	-0,40	
8	64,1	- 4,53	-0,39	
9	76,8	- 4,54	-0,38	
10	89,2	- 4,62	-0,45	
43	100,0	- 4,92	-0,65	A_{MI}^* wg /5-1c/
13	1,3	- 4,74	-0,51	II - DMF-woda
14	2,5	- 4,77	-0,56	
15	9,5	- 4,82	-0,65	
16	19,8	- 4,76	-0,81	
17	27,3	- 4,74	-0,83	
18	37,4	- 4,73	-0,85	
19	79,3	- 4,79	-0,88	
	100,0	- 4,89	-0,92	A_{MI}^* wg /5,9/
20	2,05	- 4,61	-0,22	III - FA-woda
21	4,19	- 4,59	-0,22	
22	14,0	- 4,59	-0,28	
23	26,2	- 4,58	-0,29	
24	42,3	- 4,54	-0,31	
25	63,8	- 4,52	-0,32	
26	91,6	- 4,55	-0,36	
	100,0	- 4,63	-0,37	A_{MI}^* wg /203/



Rys.27 Zależność funkcji $\gamma^* + \phi_s^*$ od składu rozpuszczalnika mieszanego

Stałe Δ_{MI}^* dla szeregu rozpuszczalników mieszanych zostały wyznaczone w Katedrze Chemii Nieorganicznej UŁ metodą zanurzeniową /5-10/ lub jej późniejszą modyfikacją /203/ dla pomiarów potencjału ładunku zerowego rtęci.

Wartości liczbowe stałych Δ_{MI}^* i wynikające stąd wartości $(\gamma_{m_i}^* + \Phi_s^*)$ przedstawia tabela XVIII i rys.27.

Na wykresie tym szesnasta się podobny przebieg zależności (funkcji $(\gamma_{m_i}^* + \Phi_s^*) = f(x)$ dla mieszanin etanolowych i dwumetyloformamidowych oraz odmienny charakter tej funkcji dla mieszanin formamidowych. W początkowych odcinkach krzywych I i II uwiadamia się przebieg zmian przypisywany zmianom $\gamma_{m_i}^*$ oraz brak stabilizacji struktury mieszaniny PA-woda.

Odejmując od wartości $(\gamma_{K_{10}} + \Phi_{s_{K_{10}}}) = -0,25V$ wartości $(\gamma_m^* + \Phi_s^*)$ czystych rozpuszczalników otrzymamy:

rozpuszczalnik	$\Delta(\gamma + \Phi_s) /V/$
C_2H_5OH	0,40
DMP	0,67
PA	0,12

Na podstawie uzyskanych danych liczbowych można przypuszczać co następuje:

1) pomiary prowadzone w sposób bezpośredni do uzyskania różnicy potencjałów powierzchniowych wody i rozpuszczalnika niewodnego z zastosowaniem niesymetrycznego układu elektrod w ogniwie Kenrick'a (pkt 2 str.49) prowadzą w rzeczywistości do uzyskania wielkości $\Delta(\gamma + \Phi_s)$

2) wydaje się, że wielkość (Φ_s^*) zmienia się w całym zakresie stosowanego składu mieszaniny. Wpływa to zarówno

z poprzednich rozważań na temat zmian wartości K_{HI}^* jak i pomiarów wielkości A_{HI}^* .

3) przyjmując wyznaczone w pktcie 8.4 wartości $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*)$ dla etanolu i dwumetyloformamidu, można ocenić wartości $(\Phi_s - \Phi_s^*)$ dla tych rozpuszczalników. Różnica ta będzie traktowana jako miara potencjału międzyfazowego woda-rozpuszczalnik niewodny /2,214/. Na podstawie uzyskanych danych można ocenić:

granica faz ciekłych	$(\Phi_s - \Phi_s^*) / V$
$H_2O - C_2H_5OH$	0,00
$H_2O - HCON(CH_3)_2$	0,02

Metodą zastosowaną w pktcie 8.4 nie udało się wyznaczyć różnicy $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*)$ w przypadku formamidu. Jeśli jednak przyjmując oszacowaną w pktcie 8.3 str.98 wartość $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*) \approx 450$ mV, to wówczas różnica $(\Phi_s - \Phi_s^*)$ dla granicy faz woda-FA wynosiłaby ok. - 0,33 V.

Przyjmując natomiast dane Parsons'a /118/ dla $(\chi_{H_2O} - \chi_m^*) = 0,047$ V (tabela III str.45) otrzymuje się dla wyrażenia $(\chi_m^* + \Phi_s)$ wartość ok. 0,08 V.

Bez względu na to, która z podanych wartości jest bliższa wartości rzeczywistej, obydwie różnice wskazują wyraźnie na odmienny charakter formamidu w porównaniu z etanolem i dwumetyloformamidem. Etanol i dwumetyloformamid można by więc zakwalifikować do wspólnej grupy rozpuszczalników (podział wg Ismajłowa roads.3 str.12), natomiast trudno znaleźć tam miejsce dla "wodopodobnego" formamidu. Bardziej uzasadniony wydaje się być w tym przypadku podział rozpuszczalników wg Miszeszenki /16/ oddzielający wodę od alkoholi.

9. STRESZCZENIE

1) Wykonano metodą sptywową pomiary SEM ogniwa Kenrick'a dla mieszanin etanol-woda, dwumetyloformamid-woda i formamid - woda w pełnym zakresie składu mieszanin.

2) Na podstawie uzyskanych wyników obliczone precyzywiste energie swobodne solwatacji jonu chlorkowego we wszystkich badanych mieszaninach.

3) Na drodze graficznej ekstrapolacji funkcji

$$\Delta G_{r_{m_0}} - \Delta G_{r_{m_1}} = F(E^0 - E^{\infty})_{H_2, Cl^-}$$

wyznaczono różnice potencjałów powierzchniowych pomiędzy wodą i etanolem, wodą i DMF. Stosując tę samą metodę obliczono na podstawie danych literaturowych różnicę potencjałów powierzchniowych pomiędzy wodą i metanolem. Wartości te wynoszą:

$(\chi_{m_0} - \chi_m) / V$	rospuszczałniki
0,40	H ₂ O - C ₂ H ₅ OH
0,65	H ₂ O - HCON(CH ₃) ₂
0,42	H ₂ O - CH ₃ OH

4) Wyznaczono przesunięcie skali potencjałów pomiędzy wodą i etanolem ($\Delta K = 0,20$ V), wodą i DMF ($\Delta K = 0,15$ V) oraz obliczono $\Delta K = 0,20$ V dla układu woda-metanol.

5) Na podstawie uzyskanych wyników oceniono wartości potencjałów międzyfazowych na granicy rospuszczałników:

woda-etanol ($\Delta \Phi_s = 0,0V$)

woda-DMF ($\Delta \Phi_s = 0,02V$)

6) Zbadano wpływ kwasu propionowego na potencjały powierzchniowe mieszanin woda-etanol i woda-formamid.

Dla badanych układów przeprowadzono analizę zmian powierzchni i całego rospuszczałnika wywołanych wprowadzeniem substancji powierzchniowo-czynnej, tj. kwasu propionowego.

10. L I T E R A T U R A

1. Lange E. Z.Elektrochem. 55, 86 (1951), 56, 94, (1952)
2. Jakuszeewski B. "Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej" PWN - Warszawa 1962
3. Defay R., Ibl H., J.Electroanalytical Chem. 7, 417, (1964)
Levart E., Milasse G.,
Valensi G.,
van Rynsolberghe P.
4. Ramsey J.B. J.Electrochem.Soc. 104, 255, (1957)
5. Granasik W. Praca doktorska - nie ogłoszona drukiem -
Ul. 1968
6. Jakuszeewski B., Rozpr.Chem. 36, 1873, (1962)
Kozłowski Z.
7. Jakuszeewski B., Soc.Sci.Leds.Acta Chim. 10, 5, (1965)
Kozłowski Z.,
Granasik W.
8. Kozłowski Z. Komunikat prywatny
9. Jakuszeewski B., Elektrochimija 5, 12, 1423, (1969)
Kozłowski Z.,
Granasik W.
10. Kozłowski Z., Soc.Sci.Leds.Acta Chim. 11, 5, (1966)
11. Kaniewskij B.A. S.Pis.Chim. 25, 834 (1951), 26, 631 (1952),
27, 296 (1953)
12. Klein O., Lange E. Z.f.Elektrochemie 149, 1 (1930)
13. Kenrick F.B. Z.Physik.Chem. 19, 625 (1896)
14. Randles J.E.B. "Trans.Par.Soc. 52, 12, 1573 (1956)
15. Jones H. Z.Physik.Chem. 49, 438 (1904)
16. Mieszenko K.P., "Woprosy fizycznej chemii roztworow
Fektorackij G.M. elektrolitow" izd. "Chimija" Len. 1968
17. Lange E., Z.phys.Chem. 149, 1 (1930)
Mieszenko K.P.
18. Born M. Z.Physik 1, 45 (1920)
19. Bjerrum N. Z.physik.Chem. 127, 369 (1927)
20. Webb T.J. J.Amer.Chem.Soc. 48, 2589 (1926)
21. Lee P.H., Tai Y.K. J.Chinese Chem.Soc. 8, 184 (1941)
22. Garrick F. Phil.Mag.B. 102, (1929)
23. Pajans K. "Chemical Forces and Optical Properties
of Substances" NY-1931
24. van Arkel A.H. "Molecules and Crystals" London 1949
25. Bernal J., Fowler P. J.Chem.Phys. 1, 8 (1933)
26. Mieszenko K.P., S.Pis.Chim. 38, 1451 (1954)
Kwiat I.

27. Mieszenko K.P. S.Fis.Chim. 26, 1736 (1952)
28. Mieszenko K.P.
Suchotin P. S.Fis.Chim. 27, 26 (1953)
29. Eley D., Evans H. Trans.Far.Soc. 34, 1093 (1938)
30. Verwey E.J.W. J.AMER.Chem.Soc. 48, 2589 (1926)
31. Michajlow W.A.,
Drakin S.I. AN ZSRR Izv.sib.odd. No 6, 44, (1960)
32. Ismajlow N.A. "Elektrochimija rastworow" Charkow 1959
33. Buckingham R. Disc.Far.Soc. 24, 151 (1957)
34. Halliwell H.F.,
Hyburgh S.C. Trans.Far.Soc. 59, 5, 1126 (1963)
35. Ismajlow N.A. DAN ZSRR 149, 4, 884 (1963)
36. Ismajlow N.A. S.Fis.Chim. 34, 11, 2414 (1960)
37. Ismajlow N.A. DAN ZSRR 126, 1033 (1959)
38. Case B., Hush H.S.,
Fernans H., Poever H.B. J.Electroanal.Chem. 10, 1, 360 (1965)
39. Jarvis H.L.,
Sohnsman H.A. J.Phys.Chem. 72, 1, 74 (1968)
40. Ismajlow N.A.,
Krugljak S.I. DAN ZSRR 134, 6, 1390 (1960)
41. Krugljak S.I. S.Fis.Chim. 41, 4, 867 (1968)
42. Ismajlow N.A. DAN ZSRR 149, 6, 1364 (1963)
43. Harned H.S.,
Owen B.B. "Physical Chemistry of Electrolytic
Solutions" wyd. 3 NY 1958
44. Ismajlow N.A.
Czermyj W.S. S.Fis.Chim. 34, 1, 127 (1960)
45. Ismajlow N.A. S.Fis.Chim. 34, 2, 319 (1960)
46. Ismajlow N.A.
Spiwak A.A. S.Fis.Chim. 36, 4, 757 (1962)
47. Ismajlow N.A.
Spiwak A.A. S.Fis.Chim. 36, 6, 1158 (1962)
48. Ismajlow N.A. "Trudy sowiessocznijja po wlijaniju
rastworitieliej na swojstwa elektrolit-
tow" Izd. ChGU Charkiw 1960 str 77
49. Ismajlow N.A.
Aleksandrow W.W. S.Fis.Chim. 31, 12, 2619 (1957)
50. Aleksandrow W.W.
Ismajlow N.A. S.Fis.Chim. 32, 2, 404 (1958)
51. Ismajlow N.A.
Aleksandrow W.W.
Iwanowa B.F. Trudy chim. f-ta i n-i institute chimii
Ch.G.U. 18, 5, (1957)
52. Chomutow H.E. S.Fis.Chim. 41, 9, 2258 (1967)
53. Chomutow H.E. S.Fis.Chim. 39, 7, 1609 (1965)
54. Chomutow H.E. S.Fis.Chim. 40, 3, 587 (1966)
55. Chomutow H.E. S.Fis.Chim. 38, 5, 1254 (1964)
56. Chomutow H.E. S.Fis.Chim. 42, 9, 2223 (1968)

57. Hush N.S. Australian J.Sci.Research 1,480 (1948)
58. Strehlow H. Z.f.Elektrochem. 56,119(1952)
59. Chalmers J.A., Pasquill F. Phil.Mag. 23,88,(1937)
60. Fesseth G. Z.f.Elektrochem 60,420(1956)
61. Kaniels J.E.B. "Advances in electrochemistry and electro-chemical engineering" Print.P.Delapay vol.3. Intersc.Publ. J.Viley (1963) str1
B.FizChim. 30,1455(1956)
62. Franklin H.A., Jofa E.A., Gerowicz H.A.
63. Kaniels J.E.B. J.Electroanal.Chem.10,480(1965)
Schiffman B.J.
64. Goldyn J. Zess.Nauk. UJ.Pr.Chem. 110,z10,119(1965)
130,z11,183(1966)
65. Górlich Z. Zess.Nauk.UJ.Pr.Chem, s8,59(1963)
66. Górlich Z. " " " " z10,101(1965)
67. Goldyn J. " " " " 130,11,177(1966)
68. Goldyn J. " " " " 130,11,157(1966)
69. Goldyn J. " " " " 162,12,115(1967)
70. Górlich Z. " " " " 181,13,149(1968)
71. Górlich Z. Praca doktorska - UJ,Kraków 1961
72. Janikowa J. Bull.Acad.Pol.Sci.GI III 5,4,407(1957)
73. Kamiński B., Kulawik I., Rog G. Zess.Nauk.UJ.Pr.Chem. 110,10,127(1963)
74. Kamiński B., Kulawik I., Kulawik J. Bull.Acad.Pol.Sci.ser.sci.chim.
14,7,453(1966)
14,8,551(1966)
75. Kamiński B., Paluch H. Bull.Acad.Pol.Sci.ser.sci.chim.14,9,643(64)
76. Kulawik I. Praca doktorska -UJ Krakow 1961
77. Kulawik I. Zess.Nauk.UJ.Pr.Chem. s7,39(1962)
78. Kulawik I., Kulawik J. " " " " " 130,11,,220(1966)
79. Kulawik J. " " " " " 52,7,65(1962)
80. Kamiński B. Wiadomości chemiczne 42,823(1953)
81. Kamiński B. Bull.Int. de l'Acad.Pol.Sci. et Lettr. classe sci.mat. et nat. ser.A:ser nat. 129(1935)
82. Kulawik I., Kulawik J. Zess.Nauk.UJ.Pr.Chem. 130,11,227(1966)
83. Kamiński B., Gosławski J. Bull.Acad.Pol.Sci.sre.sci chim.et geogr. 319(1935)
84. Kruk J., Ziolkowska W. Zess.Nauk UJ.Pr.Chem. 130,11,189(1966)
85. Kruk J. " " " " " 162,12,111(1967)
86. Kruk J. " " " " " 162,12,103(1967)

87. Kamionski B. Bull. Acad. Pol. Sci. ser. sci. chim. 15, 9, 439, (1967)
88. Kamionski B. " " " " " 15, 8, 345, (1967)
89. Kamionski B. Kulawik I. i inni " " " " " 16, 4, 57 (1968)
90. Kamionski B. Olszewska A. " " " " " 15, 9, 435 (1967)
91. Kamionski B. Sivek B. " " " " " 15, 8, 349, (1967)
92. Kamionski B. Włodnicka T. " " " " " 15, 11, 533, (1967)
93. Kamionski B., Kulawik I. i J. " " " " " 15, 11, 549, (1967)
94. Kruk J. Zesz. Nauk. WJ. Pr. Chem. 181, 13, 157 (1968)
95. Krzywicz I. " " " " " 181, 13, 163 (1968)
96. Masur I. " " " " " 97, 9, 215 (1964)
97. Machaczka Janikowa J. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. sci. chim. 7, 8, 503, (1958)
98. Paluch M. " " " " " 11, 27, 2, 97, (1963)
99. Pytasz G., Zieliński A. Zesz. Nauk. WJ. Pr. Chem. 710, 141, (1965)
100. Pytasz G., Zieliński A. " " " " " 811, 119 (1966)
101. Pytasz G., Szełowski S. " " " " " 130, 11, 211 (1966)
102. " " " " " 130, 11, 199 (1966)
103. " " " " " 162, 12, 61 (1967)
104. Późniowski A., Hajbar J., Kruk J. " " " " " 181, 13, 119 (1968)
105. Pytasz G. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. sci. chim. 13, 2, 115 (1965)
106. Śliwa B. Zesz. Nauk. WJ. Pr. Chem. 130, 11, 237 (1966)
107. Śliwa B., Zapier B. Roczn. Chem. 41, 3, 603 (1967)
108. Waligóra B., Paluch M., Pastuszyn A. Zesz. Nauk. WJ. Pr. Chem. 130, 11, 253 (1966)
109. Zapier B. " " " " " 110, 10, 91 (1965)
110. Zapier B. Roczn. Chem. 39, 7-6, 1289 (1965)
111. Zapier B. " " " " " 39, 9, 1461 (1965)
112. Zapier B. Zesz. Nauk. WJ. Pr. Chem. 162, 12, 71 (1967)
113. Zapier B., Śliwa B. " " " " " 162, 12, 81 (1967)
114. Zapier B., Gąplikiewicz J. " " " " " 162, 12, 87 (1967)

115. Zapor B. Zesz. Nauk W. P. W. 162, 12, 95, (1967)
Gzaphkiewicz J.
116. Zapor B. " " " " 181, 13, 111 (1968)
Śliwa B.
117. Kulawik J. Praca doktorska Kraków 1961
118. Case B., Trans. Far. Soc. 63, 5, 1224 (1967)
Parsons R.
119. Franklin A. N. Z. Physik. Chem. 109, 34 (1924)
120. Mine S., Hochm. Chem. 41, 1983 (1967)
Zagórska I.
Kocmorowski Z.
121. Rybkin J. F. Elektrochimija 1, 1, 46 (1965)
Szewczanko W. F.
122. Makoniński A. Ann. UNOS 1, 7 (1946); 1-3, 29 (1946)
123. Franklin A. N. Z. Physik. Chem. 123, 34 (1924)
Dondo A.
124. Komieński B., Electrochimica Acta 12, 2, 219 (1967)
Kulawik I. i J.
125. Bitnars W. B., J. Phys. Chem. 72, 1, 39 (1968)
van Winkle G.
126. Rybkin J. F., Elektrochimija 4, 2, (1968)
Sawchanski B.
127. Zastawski B. G., Elektrochimija 4, 12, 1514 (1968)
Rybkin J. F.,
Pepow A. A.
128. Porter E. F. J. Am. Chem. Soc. 49, 1983 (1937)
129. Rybkin J. F. Elektrochimija 3, 6, 672 (1967)
Karpieńka M.
130. Gerowicz H. A. S. Fiz. Chin. 34, 2, 356 (1960)
131. Gerowicz H. A., DAN ZSRR 81, 219 (1951)
Smirnowa B.,
Titierina M.
132. Gerowicz H. A., S. Fiz. Chin. 28, 19 (1954)
Olson G. G.
133. Gerowicz H. A. DAN ZSRR 91, 543 (1954); 105, 1287 (1955)
134. Franklin H. A., DAN ZSRR 141, 3, 670 (1961)
Kaganowicz R. I.,
Wit-Topow H. S.
135. Franklin A. B., Wiestn. Mosk. U-za No 5, 27, (1967)
Demaskin B. B.
136. Kaganowicz R. I., Elektrochimija 4, 7, 967 (1968)
Demaskin B. B.,
Ganzina I. M.
137. Demaskin B. B., S. Fiz. Chin. 36, 11, 2530 (1962)
Wobrziocka S. W.,
Grigoriew N. B.

138. Demaskin B.B.,
Kaganowicz R.I.,
Garowicz W.M.,
Djakina S.A. Elektrochimija 2,5,507(1969)
139. Demaskin B.B.,
Djakina S.A.,
Wenkatesan V.A. Elektrochimija 2,5,524(1969)
140. Demaskin B.B.,
Petrif O.A.,
Batrekow B.B. "Adsorbiraja organiceskich dojedini-
nienij na elektrodach" Izd. "Nauka"
Moskwa 1968
141. Rybkin J.F. Dyss.doktorska - Charkiw 1962
142. Rabinowitsch V.A.,
Nikerev A.B.,
Botstein V.P. Electrochimica Acta 12,2,155(1967)
143. Gaboriand R. J.chim.physique et de phys.-chim.
beol. 66,1,10(1969)
144. Nowotny J. "Widomosci chemiczne" 23,2,65(1969)
22,3,183(1969)
145. Carlew B.R. "Kontaktaja raznost' potencjalow"
Gosizdat. "Fizich.-teoret. Lit. Moskwa 1955
146. Kelvin Phil.Mag. 45,92(1898)
147. Copeland J.L.,
Seifert R.L. J.Electrochem.Soc. 112,8,831(1965)
148. Flanda P., Lange E. Z.f.Elektrochemie 55,3,237(1951)
149. Barastejn R.Ch.,
Kornaczewa S.M.,
Szumowskaja B.A. DAN SSSR 146,3,631(1962)
150. Barstein R.Ch. Electrochimica Acta 7,551(1962)
151. Le Bachel, Libanati G.,
Lacombe P. 3rd Coll.de Metall.Gerr.29,1959, wyd. ros.
Moskwa 1961 str 293
152. Koczergin S.M.,
Golikow G.A. S.Fiz.Chim. 17,5,1116(1963)
153. Golikow G.A.,
Leontiew A.W. Elektrochimija 1,9,1113(1965)
154. Kalisz T.W. Elektrochimija 2,4,503(1967)
155. Kopiniec I.P.,
Mikutaniniec G.W.,
Csepar D.W. S.Fiz.Chim. 42,7,1796(1968)
156. Rudnickij L.A.,
Kulkowa N.W.,
Tienkin M.I. Kinetika i katalis 2,1,178(1964)
157. Margulis W.B.,
Boguslawskij L.I. Elektrochimija 1,10,1256(1967)
157. Margulis W.B.,
Boguslawskij L.I. Elektrochimija 2,4,472(1967)
158. Margulis W.B.,
Boguslawskij L.I.,
Bach N.A. Elektrochimija 2,3,329(1967)
159. Mirolinowa B.S.,
Szumowskaja B.A.,
Barastejn R.Ch. Elektrochimija 4,7,844(1968)

160. Hinc S., Koczorowski Z. Electrochimica Acta 8, 575 (1963)
161. Hinc S., Koczorowski Z. Roczn.Chem. 34, 349 (1960)
162. Rybkin J.P. S.Fiz.Chim. 35, 220 (1962)
163. Jakaszewski B., Cyrkiewicz M., Schell H. Soc.Sci.Lodz. Acta Chimica 2, 31 (1964)
164. Price S., Timorlewa A. Kurs Fizyki t.2 PWN W-wa 1959
165. Randles J.E.B., Whiteley V.S. Trans.Far.Soc. 52, 7, 1509 (1956)
166. Frankin A.M. S.Fiz.Chim. 5, 24^u (1954)
167. Bonos-Brujewicz A.M. "Układy elektroniczne w nauce i technice" PWN W-wa 1969
168. Bair H.J. "Wstęp do chemicznej analizy instrumentalnej" WNT W-wa 1962
169. Jellonck J., Gąsiorak J. "Podstawy miernictwa elektrycznego dla elektroników" cz.I PWN W-wa, Wrocław 1969
170. Praglin J. "Instrumentenkunde" 75, 1, 10 (1967)
171. Ratajewicz Z. Roczn.Chem. 35, 1543 (1961)
172. Dineff J., Lane W.J. Rev. of Sci.Instr. 35, 6, 666 (1964)
173. Imiatinow I.M. S.Fiz.Chim. 19, 9, 1020 (1949)
174. Kondrasow D.L., Zawodskaja Laboratorija 31, 9, 1152 (1965)
175. Kroc L.B., Dubowik G.G. Elektrotechnika 1, 7, 708 (1965)
176. Liando W.A., Liabassow J.A., Sasonowa H.S., Sasonow A.A. Kinetika i kataliz 3, 1, 794 (1962)
177. Warosa Z.L. Pomiar, automatyka i kontrola 29, 407 (1967)
178. Weismann E., Petrescu Ch., Tarina B. J.Phys.(J.Scient.Instrum.) 51, 4, 426 (1968)
179. Snell A.M. "Nuclear Instruments and their uses" NY 1962 t.1., str 214 i 228
180. Tomassi W., Siedlecka Z. Roczn.Chem. 29, 578 (1955)
181. Graykowski K. J.Phys.Chem. 62, 550 (1958)
182. Ives D.J.G., Jann G. "Reference Electrodes - Theory & Practice" Acad.Press NY-London 1961
183. Gupta S.K., Mills G.J., Ives D.J.G. Trans.Far.Soc. 59, 8, 1874 (1963)
59, 8, 1886 (1963)
184. Das S.K., Ives D.J.G. J.Chem.Soc. 1619 may (1962)
185. Covington A.K., Dobson J.V., Lord Wynne-Jones Electrochimica Acta 12, 5, 513 (1967)
12, 5, 525 (1967)

186. Jones G., Taniguchi H. Chem. Revs. 53, 3, 397 (1953)
187. Hawes J.L., Key R.L. J. Phys. Chem. 69, 7, 2420 (1965)
188. Perkins D., French C.M. J. Chem. Soc. 2581 april (1957)
189. Spivey H.C., Shaulovsky I. J. Phys. Chem. 71, 7, 2165 (1967)
190. Conway B.B. "Electrochemical Data" Els. Publ. Co 1952
191. Egan R.P., Luff B.B. J. Chem. Engin. Data 11, 2, 194 (1966)
192. Khairy R.M., El Seid M.A. J. Electroanal. Chem. 8, 2, 219 (1967)
193. Mukherjee L.M. J. Phys. Chem. 58, 1042 (1954)
194. Neustadt J. Z. f. Elektrochemie No 20, 866 (1910)
195. Ojima T.F. J. Phys. Chem. 61, 1587 (1957)
196. Aleksandrow W.W., Imajlow N.A. S. Fiz. Chim. 32, 2, 404 (1958)
197. Zakodim A.M., Bogojan T.P., Kosynick L.N. Ukrainskij chim. žurnal 34, 2, 135 (1968)
198. Pietrow S.M., Uanaskij J.I. S. Fiz. Chim. 41, 4, 864 (1967)
199. Malcolm G.H., Parton H.H. J. Phys. Chem. 62, 1519 (1958)
200. Mine S., Jastrzabka J., Sienicka - Jurak J. Roczn. Chem. 43, 1093 (1969)
201. Farkowa S.A. Antoreferat dissertacji na ucz. etiep. kand. chim. nauk Dniepropietrowsk 1969
202. Pietrow S.M., Uanaskij J.I. S. Fiz. Chim. 42, 2, 331 (1968)
203. Kosłowski Z., Pastyka St., Przenycki M. Komunikat prywatny
204. Agarwal R.L., Nayak B. J. Phys. Chem. 71, 7, 2062 (1967)
205. Sherloff G. J. Amer. Chem. Soc. 54, 11, 4125 (1932)
206. Reid D.B., Vincent G.A. Electroanal. Chem & Interfacial Chem. 18, 427 (1968)
207. Bana S.J., Nathan W.I., Neighan R.H., Cole R.H. J. Phys. Chem. 68, 3, 509 (1964)
208. Leader G.R., Gamley J.F. J. Am. Chem. Soc. 73, 5731 (1951)
209. Thompson H.B., La Plante L.A. J. Phys. Chem. 67, 10, 2230 (1963)

210. Nöhler H. Z.f.Elektrochem. 2, 419 (1910)
211. Walden P. Nature 387 (1912)
212. Wasilenko B.M. G.fiz.Chim. 27, 281 (1953)
Dubrowskij S.M.
209. Tewari F.M. J.Phys.Chem. 69, 9, 2857 (1965)
Johari G.P.
214. Jakuszewski B., Soc.Sci.Lodz.Acta chemica 2, 31 (1964)
Pryczko J.
215. Szekodin A.M. Ukrainkij chim. žurnel 29, 1, 400 (1963)
216. Szekodin A.M. Ukrainskij chim. žurnel 20, 3, 237 (1964)
Sogojan T.P.
i inni

