

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18

НОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ  
С ОБЪЕМНЫМИ СВОЙСТВАМИ ЖИДКОСТЕЙ

Б. Д. Сумм

*(кафедра коллоидной химии)*

Предложены простые линейные соотношения, связывающие поверхностное натяжение чистых жидкостей а) с теплотой плавления, б) со скоростью распространения звука в жидкости. Введена также линейная корреляция температурного коэффициента поверхностного натяжения с энтропией плавления. Предложенные уравнения сопоставлены с экспериментальными данными для многих жидких металлов и для сжиженных благородных газов. Для большинства веществ имеет место удовлетворительное согласие с предложенными корреляциями.

Систематические исследования поверхностного натяжения начались в середине XIX в. К этому времени была создана теория капиллярных явлений (Лаплас, Юнг, Гаусс, Пуассон, Кельвин) и были разработаны достаточно точные методы измерения поверхностного натяжения (капиллярный подъем, сталагмометрия, пластина Вильгельми). Вскоре был накоплен достаточно большой объем информации о поверхностном натяжении воды и органических веществ, в том числе о температурной зависимости (Менделеев). Эти сведения стимулировали поиск эмпирических соотношений для связи поверхностного натяжения жидкостей  $\sigma$  с другими физическими свойствами.

Первую корреляцию поверхностного натяжения (1886) предложил Стефан:

$$\sigma = Q_v / (N^{1/3} V_m^{2/3}),$$

$Q_v$  – мольная теплота испарения,  $N$  – число Авогадро,  $V_m$  – атомный объем [1].

В 1893 г. Рамзай и Шилдс описали температурную зависимость  $\sigma(T)$  многих веществ уравнением

$$\sigma(\mu / \rho)^{2/3} = \kappa (T_k - T - \theta),$$

где  $\mu$  и  $\rho$  – молекулярная (атомная) масса и плотность жидкости,  $T_k$  – критическая температура,  $\kappa = (2.1-2.2) \cdot 10^{-7}$  Дж/К [1, 2].

Метод эмпирических корреляций успешно применяли и позднее. Приведем несколько известных примеров.

*Правило Антонова (1907 г.)*

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2,$$

где  $\sigma_{12}$  – межфазное натяжение на границе жидкостей 1 и 2 с собственными натяжениями (на границе с паром)  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  [2]. Исследования смачивания во многих системах показали, что правило Антонова в форме  $\sigma_{sl} = |\sigma_s - \sigma_l|$

хорошо выполняется и для межфазной поверхности жидкость – твердое тело,  $\sigma_{sl}$  – межфазное натяжение,  $\sigma_s$  и  $\sigma_l$  – натяжения твердого тела и жидкости на границе с газовой фазой [3].

*Уравнение Бачинского (1922 г.)*

$$\sigma = B(\rho - \rho_v)^4,$$

где  $\rho_v$  – плотность пара,  $B$  – константа [1].

*Уравнение Сагдена (1924 г.)*

$$P = M B^{1/4} = M \sigma^{1/4} / (\rho - \rho_v),$$

где параметр  $P$  с размерностью объема называется парохором. Для многих веществ он не зависит от температуры [1].

*Правило уравнивания полярностей  
Рейбиндера (1926 г.)*

В соответствии с этим правилом поверхностное натяжение  $\sigma_{12}$  на границе веществ 1 и 2 с симметричными молекулами является функцией их диэлектрической проницаемостей  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ . Зависимость  $\sigma_{12} = f(\epsilon_1, \epsilon_2)$  спрямляется в координатах  $\sigma = f(\Delta\Pi)$ :

$$\Delta\Pi = \frac{1-1}{1+2} - \frac{2-1}{2+2},$$

где  $\Delta\Pi$  – разность полярностей [3].

*Уравнение Кунина (1951 г.) для жидких металлов*

$$\sigma = 444.5 \phi / r^2,$$

где  $\phi$  – работа выхода электрона,  $r$  – атомный радиус [1].

Приведенные корреляции носят ограниченный харак-

тер. Каждая из них выполняется достаточно удовлетворительно только для вполне определенных веществ и условий. Тем не менее они оказались весьма полезными для проведения оценочных расчетов, разработки феноменологических и микроскопических теорий поверхностных и капиллярных явлений, для обоснования моделей поверхностного слоя жидкостей.

По мере развития теории поверхностных явлений и более совершенных экспериментальных методов выдвигаются и новые корреляции поверхностного натяжения. В данной статье представлены корреляции, в основе которых – прямые подтверждения квазикристаллической структуры поверхностных слоев различных жидкостей [4, 5] и сетчатая модель поверхностного слоя [6, 7].

#### *Корреляция с теплотой плавления*

В теории капиллярности Лапласа поверхностный слой (ПС) жидкости рассматривается как тонкая пленка, отличающаяся по своим механическим свойствам от объемной жидкости. Главная особенность ПС заключается в его способности выдерживать большие упругие (обратимые) деформации и в действии (в пределах ПС) сил поверхностного натяжения  $\sigma$ . Модель упругого ПС была использована Лапласом при выводе закона капиллярного давления. Он применил для этого разработанный им ранее приближенный метод расчета напряжений в тонких оболочках под действием внутреннего или внешнего давления.

Сходную модель ПС использовал и Юнг при выводе закона смачивания: он моделировал ПС жидкости натянутой пленкой пренебрежимо малой толщины.

В термодинамике поверхностных явлений агрегатное состояние ПС жидкости на границе с собственным паром не обсуждается, хотя представление о ПС как о самостоятельной фазе представляет краеугольный камень теории Гиббса [1]. Термодинамика дает более общее описание поверхностных явлений, чем механическая теория капиллярности Лапласа–Юнга. По-видимому, по этой причине проблема агрегатного состояния ПС на длительное время оказалась в тени. Принципиальное значение вопросов и понятий, связанных с микроскопической структурой жидкости, однако, весьма велико [1].

До недавнего времени из-за отсутствия адекватных экспериментальных методов выяснение строения ПС жидкостей не проводилось. Только в последние 5–7 лет усовершенствованный метод малоуглового рассеяния позволил получить достоверную информацию о строении ПС различных жидкостей (ртуть, галлий, предельные углеводороды, начиная с  $C_{16}H_{34}$ , некоторые другие). Главный результат: для всех изученных веществ при температурах на несколько градусов выше точки плавления  $T_m$  ПС представляет двумерную квазикристаллическую структуру. Ее толщина  $\delta$  оценивается в 1–2 молекулярных (атомных) диаметра; параметры двумерного кристалла отличаются от решетки «объемного» кристалла того же вещества [4, 5].

Таким образом, модель твердого ПС можно считать достаточно обоснованной как теоретически (представления Лапласа и Юнга), так и экспериментально.

В рамках этой модели работа изотермического процесса образования поверхности жидкости затрачивается на фазовый переход жидкость – двумерное твердое тело, т.е. на затвердевание жидкости в ПС. Соответственно поверхностное натяжение  $\sigma_m$  вблизи температуры плавления  $T_m$  должно быть пропорционально теплоте затвердевания (кристаллизации), равной теплоте плавления  $Q_m$ . Отсюда следует корреляция поверхностного натяжения  $\sigma_m$  с удельной теплотой плавления  $Q_m$ :

$$\sigma_m = Z Q_m \rho_s \delta_m = Q_{sf}, \quad (1)$$

где  $\rho_s$  – плотность твердой фазы,  $\delta_m$  – толщина ПС при  $T = T_m$ , безразмерный коэффициент  $Z \cong 1$  соответствует числу атомных слоев в ПС, величина  $Q_{sf}$  имеет смысл удельной теплоты плавления ПС (в расчете на единицу площади).

Для проверки корреляции (1) и лежащей в ее основе модели ПС были проведены расчеты поверхностного натяжения  $\sigma_m$  вблизи точки плавления для двух групп веществ – жидких металлов и сжиженных инертных газов. Эти вещества имеют преимущественно симметричную кристаллическую решетку – объемноцентрированную (ОЦК) и гранецентрированную (ГЦК). Это обстоятельство позволяет оценить толщину ПС  $\delta = Zd$ ,  $d$  – параметр решетки. Необходимые для расчета данные были взяты из справочника [8].

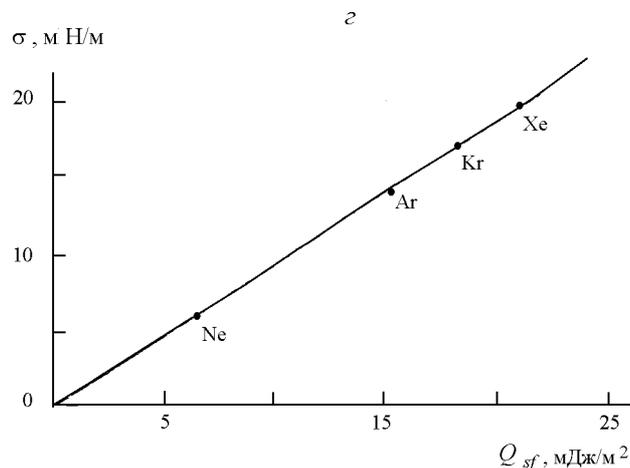
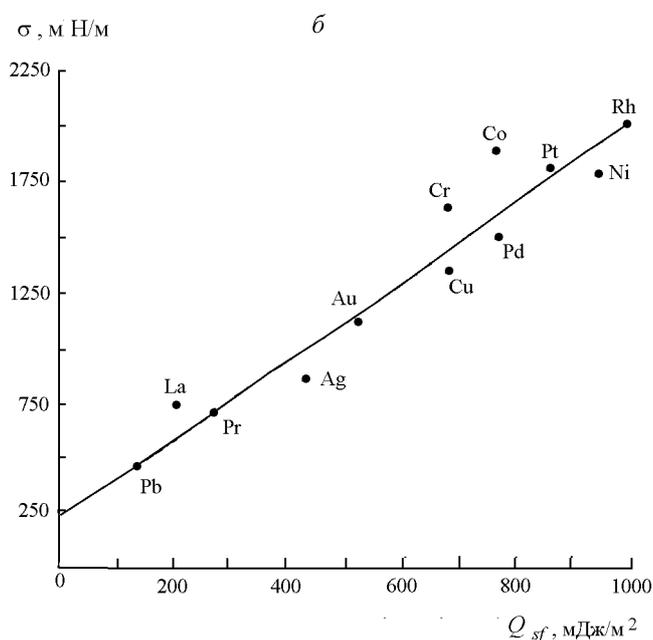
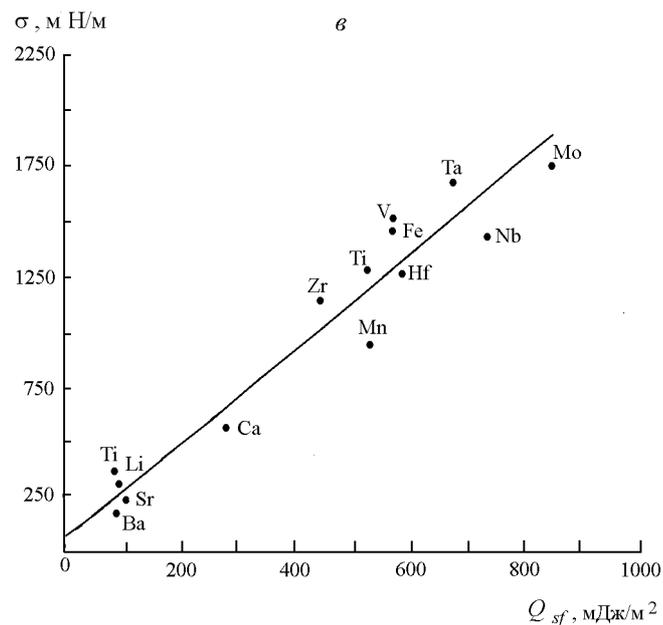
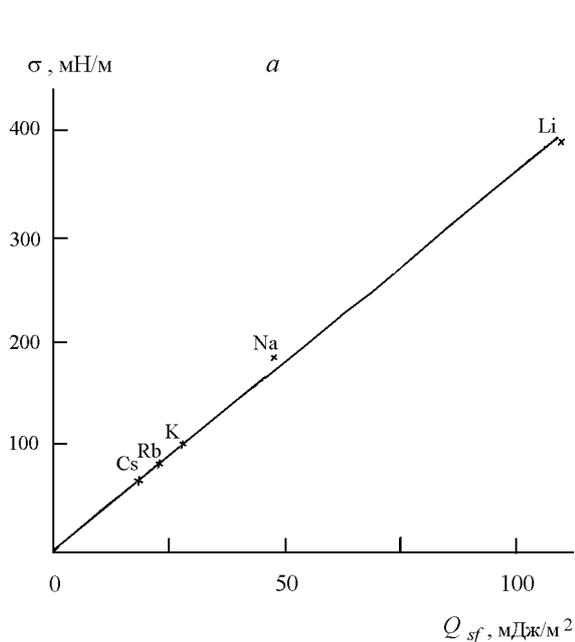
Результаты расчетов представлены в координатах  $Q_{sf}$  –  $\sigma_m$  (рисунок). Точки соответствуют справочным значениям  $\sigma_m$ ; при отсутствии этих сведений натяжения  $\sigma_m$  определялись линейной экстраполяцией температурной зависимости  $\sigma(T)$ .

Для щелочных металлов (решетка ОЦК) линейная зависимость  $\sigma_m = f(Q_m)$  выполняется вполне удовлетворительно (рисунок, а). По углу наклона расчетное значение числа атомных слоев в ПС  $Z = 3.7$ , т.е. твердообразный ПС включает возле точки плавления примерно 4 монослоя. Существенно, что коррелирующая прямая в соответствии с (1) выходит из начала координат. Отметим, что последовательность элементов на рисунке отвечает уменьшению их металлических свойств – от цезия к литию.

Для других металлов с ОЦК-решеткой (рисунок, б) линейная корреляция  $\sigma_m = f(Q_m)$  также имеет место, хотя отклонения от нее заметно больше, чем для щелочных металлов. Число атомных слоев в ПС  $Z = 2.5$ .

Для металлов с решеткой ГЦК линейное соотношение  $\sigma_m = f(Q_m)$  можно вполне считать удовлетворительным (рисунок, в);  $Z = 2$ .

Для сжиженных инертных газов (решетка ГЦК) линейная корреляция  $\sigma_m = f(Q_m)$  выполняется очень четко, элементы располагаются в той же последовательности, как и



Корреляции поверхностного натяжения  $\sigma_m$  вблизи точки плавления с теплотой плавления  $Q_{sf}$ : а – щелочные металлы, б – металлы с решеткой ГЦК, в – металлы с решеткой ОЦК, г – сжиженные инертные газы

в соответствующей группе Периодической системы (рисунк, г). Число атомных слоев  $Z = 0.89$ , т.е. весьма близко к монослою [9].

Таким образом, для перечисленных выше элементов корреляция (1) дает достаточно хорошее согласие с экспериментальными значениями поверхностных натяжений вблизи точки плавления.

#### Температурный коэффициент поверхностного натяжения

Для теоретического расчета температурных коэффициентов поверхностного натяжения может быть использовано термодинамическое уравнение  $-d\sigma/dT = \eta$ ,  $\eta$  – удельная поверхностная энтропия. Как и другие термодинами-

ческие параметры ПС, величина  $\eta$  представляет алгебраический избыток; она представляет разность энтропий ПС и объемной жидкости, отнесенную к единице площади. Поверхностная энтропия определяется уравнением  $\eta = q_{sf}/T$ , где  $q_{sf}$  – теплота образования ПС при температуре  $T$  [1].

Какие-либо сведения о величине  $q_{sf}$  (расчетные, экспериментальные) отсутствуют. Поэтому независимые расчеты поверхностной энтропии  $\eta$  без привлечения температурных коэффициентов  $d\sigma/dT$  до сих пор, по-видимому, не проводились.

Рассмотренная выше модель ПС позволяет рассчитать по уравнению (1) теплоту образования поверхностного слоя при температуре плавления  $T_m$ . Далее рассчитывается поверхностная энтропия  $\eta_m$  (в точке плавления)

$$\eta_m = (Q_m/T_m) \rho_s \delta_m. \quad (2)$$

Таким образом, в предлагаемой схеме поверхностная энтропия соответствует скачку энтропии фазового перехода при затвердевании жидкости (точнее, при образовании двумерной твердой фазы).

Уравнение (2) было использовано для расчета поверхностной энтропии  $\eta_m$  жидких металлов и сжиженных газов с последующим сопоставлением с экспериментальными

Т а б л и ц а 1

**Температурные коэффициенты  $-d\sigma/dT$  поверхностного натяжения жидких металлов, мДж/(м<sup>2</sup>К)**

Металл	Расчет	Эксперимент
Литий	0.135	0.14
Натрий	0.100	0.10
Калий	0.064	0.066
Рубидий	0.057	0.058
Цезий	0.049	0.048
Медь	0.290	0.24
Серебро	0.230	0.18
Золото	0.220	0.17
Ртуть	0.200	0.20
Железо	0.230	0.23
Никель	0.310	0.34
Алюминий	0.270	0.15
Олово	0.220	0.09
Германий	0.630	0.095

Т а б л и ц а 2

**Температурные коэффициенты  $-ds/dT$  поверхностного натяжения сжиженных газов, мДж/(м<sup>2</sup>К)**

Газ	Расчет	Эксперимент
Азот	0.10	0.23
Аргон	0.11	0.24
Водород	0.09	0.16
Гелий	0.19	0.10
Криптон	0.14	0.23
Ксенон	0.12	0.17
Кислород	0.12	0.24
Неон	0.20	0.35
Фтор	0.13	0.27

ми значениями температурного коэффициента поверхностного натяжения  $-d\sigma/dT$  (табл. 1, 2). При обсуждении представленных данных нужно учесть следующие обстоятельства.

Уравнение (2) позволяет рассчитать поверхностную энтропию и соответственно температурный коэффициент поверхностного натяжения только в точке плавления. Экспериментальные значения  $-(d\sigma/dT)$  рассчитаны по температурной зависимости  $\sigma(T)$  для интервала, где эта зависимость линейна. Для большинства веществ минимальные температуры, при которых измерялись поверхностные натяжения, по крайней мере на несколько градусов превышают температуру плавления. Поэтому сопоставление расчетных и экспериментальных значений температурных коэффициентов требует допущения:  $\eta_m = \eta_T$ , т.е. поверхностная энтропия, рассчитанная для температуры плавления  $T_m$ , остается постоянной и при более высоких температурах  $T > T_m$ .

В проводившихся расчетах принималось, что толщина ПС  $\delta_m = d$ , т.е. затвердевший ПС является монослоем. Необходимые для расчета данные взяты из [8].

Данные, приведенные в табл. 1, 2, позволяют сделать следующие заключения. Для щелочных металлов расчет дает полное согласие с экспериментом. Расхождение не превышает 4%. Достаточно близкое соответствие имеет место и для большинства металлов с решетками ГЦК и ОЦК (исключение – алюминий). Сильное превышение расчетных величин характерно для элементов со сложными решетками (олово, германий).

Напомним, что расчеты по уравнению (2) проводились при допущении  $\delta_m = d$ . Поэтому, строго говоря, можно сделать вывод только об удовлетворительном выполнении линейной корреляции температурных коэффициентов поверхностного натяжения и энтропии плавления, а не об абсолютной точности данной схемы. Действительно, даже в самой благоприятной группе (щелочные

Т а б л и ц а 3

Автоадсорбция  $\Gamma_A$  (кг/м<sup>2</sup>) на поверхности жидкий металл – насыщенный пар вблизи температуры плавления  $T_m$ .  
Столбцы А и В рассчитаны по уравнениям (4) и (5)

Металл	$v_s \cdot 10^{-3}$ , м/с	$-\Delta V/V \cdot 10^2$	$\Gamma_A \cdot 10^9$ , кг/м <sup>2</sup>		$\Gamma_A/\Gamma_B$
			А	В	
Na	2.4–2.65	2.5	31	10.4	2.98
K	1.82–1.88	2.5	32	11.5	2.79
Rb	1.26	2.5	55	21.8	2.52
Cs	0.967	2.6	76.6	30.1	2.54
Cu	3.46	4.1	114	105	1.09
Ag	2.71–2.77	4.4	120	117.6	1.02
Al	4.67–4.73	6.4	41	55	0.74
Ga	2.74–2.87	3.4	90	69.6	1.8
In	2.21–2.31	2.5	110	69	1.58
Tl	1.625	3.2	175	146	1.2
Zn	2.7–2.85	6.5	100	144.5	0.69
Cd	2.2–2.25	2.5	112	75.9	1.47
Sn	1.45	2.7	105	64.3	1.63
Pb	2.27–2.48	3.44	135	75.5	1.79
Bi	1.79–1.88	3.22	137	130.3	1.05
Hg	1.65	3.5	221	174.2	1.27

металлы) толщина ПС  $\delta_m = d$  отличается от приведенных выше оценок по уравнению (1), где  $\delta_m = 3.7d$ . Скорее всего это расхождение можно объяснить различным характером температурной зависимости  $\sigma(T)$  вблизи точки плавления и вдали от нее. Тем не менее этот вопрос, несомненно, требует более глубокого изучения.

Для всех сжиженных газов (кроме гелия) расчеты занижают температурные коэффициенты примерно вдвое (табл. 2). Формально это означает, что толщина ПС  $\delta_m$  соответствует не одному монослою, а двум ( $\delta_m = 2d$ ). Это снова расходится с расчетными  $\delta_m$  по поверхностному натяжению  $\sigma_m$  ( $\delta_m = 0.89d$ ). Таким образом, в отличие от жидких металлов, для совпадения расчета с экспериментом нужно увеличивать, а не уменьшать толщину ПС. Этот результат также показывает, что достаточно достоверно можно установить только линейность корреляции –  $(d\sigma/dT) = f(Q_m/T_m)$ .

#### Корреляция с автоадсорбцией

Равновесное состояние ПС однокомпонентных систем наряду с поверхностным натяжением  $\sigma$  и поверхностной энтропией  $\eta$  характеризует автоадсорбция  $\Gamma_A$ . По определению, она представляет уплотнение массы вещества в ПС, т.е. избыток массы ПС по сравнению с объемом конденсированной фазы. Приблизительно автоадсорбция на поверхности однокомпонентной жидкости

$$\Gamma_A = (\rho_{sf} - \rho)\delta, \quad (3)$$

где  $\rho_{sf}$  – плотность ПС,  $\rho$  – плотность жидкости,  $\delta$  – толщина ПС [1].

По определению автоадсорбция  $\Gamma_A$  представляет прирост массы ПС, а поверхностное натяжение  $\sigma$  – прирост его энергии по сравнению с соответствующими объемными величинами (в расчете на единицу площади ПС).

Тогда для описания связи между величинами  $\sigma$  и  $\Gamma_A$  можно использовать принцип Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии:  $\sigma = \Gamma_A v_c^2$ ,  $v_c$  – предельная скорость переноса энергии.

Предположим, что  $v_c = v_s$ , где  $v_s$  – скорость распространения звука в жидкости (высказанное предположение можно аргументировать тем, что предельная скорость распространения капиллярных волн на поверхности жидкости близка к скорости звука, а максимальная скорость распространения упругих волн в конденсированной фазе – это скорость звука).

Таким образом, применение принципа эквивалентности к поверхностным явлениям дает корреляцию

$$\sigma = \Gamma_A v_s^2. \quad (4)$$

Уравнение (4) проверяли следующим образом. Вначале на основе справочных данных [8] рассчитывали ав-

тоадсорбцию  $\Gamma_A$  различных жидких металлов вблизи температуры плавления  $T_m$  (столбец А табл. 3). Эти значения сопоставляли с расчетами автоадсорбции по уравнению (3). В принятой модели плотность ПС  $\rho_{sf} = \rho_s$ , где  $\rho_s$  – плотность твердой фазы. Тогда уравнение (3) преобразуется к виду

$$\Gamma_A = \rho \delta (\Delta V/V), \quad (5)$$

где  $\Delta V/V$  – изменение объема при плавлении. Значения  $\Gamma_A$ , вычисленные по уравнению (5), представлены в столбце В (табл. 3). Отношение автоадсорбций, рассчитанных по уравнениям (4) и (5) соответствует относительной толщине ПС  $Z = \delta/d$ .

Данные табл. 3 показывают, что значения  $Z$  лежат примерно в тех же пределах, что и при расчетах по теплоте плавления. Это соответствие можно считать подтверждением уравнения (4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко В.К. Поверхностные свойства металлов и сплавов. М., 1957.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979.
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л., 1981.
4. Wu X.Z., Оско В.М., Sirota E.B. et al. // Science. 1993. **261**. P. 1018.
5. Regan M.J., Kawamoto E.H., Lee L. et al. // Phys. Rev. Let. 1995. **75**. P. 2498.
6. Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 59.
7. Сумм Б.Д. Рос. хим. журнал им. Менделеева. 1994. **38**. С. 19.
8. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.
9. Сумм Б.Д., Ильичев Е.Ю. // ЖФХ. 1996. **70**. С. 291.

Поступила в редакцию 20.04.99