

Г. Г. Хайдаров, А. Г. Хайдаров, А. Ч. Машек, Е. Е. Майоров

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

История вопроса. Теории, подтверждённые обработкой экспериментальных справочных данных, доказали сущность физической природы поверхностного натяжения как части внутренней энергии. К этим теоретическим концепциям относятся гипотеза «распаковки молекул», опубликованная Г. Хайдаровым в 1983 году [1], и гипотеза «салями метода», опубликованная Виктором Ф. Вайскопфом в 1985 году [2, 3]. В гипотезе [1] была не только разработана общая концепция поверхностного натяжения, но выведена расчётная формула для поверхностного натяжения. Формула подтверждена справочными данными для 64 веществ при температурах от -253 до $+200$ °С. В первом приближении (в пределах справедливости закономерности Клапейрона–Менделеева) эту формулу можно записать через удельную теплоту парообразования [1]:

$$\sigma = \frac{\left(r - \frac{RT}{M} \left(1 - \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}\right)\right) (M^{1/3} \rho_{\text{ж}}^{2/3})}{6N^{1/3}} \quad (1)$$

или через внутреннюю энергию:

$$\sigma = U \frac{M^{1/3} \rho_{\text{ж}}^{2/3}}{6N^{1/3}}. \quad (2)$$

где r — теплота парообразования, Дж/кг; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль · К); T — температура, К; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, кг/м³; $\rho_{\text{п}}$ — плотность паров жидкости, кг/м³; M — молекулярная масса, кг/кмоль; N — число Авогадро, 1/кмоль; U — разность внутренних энергий жидкости и газа, Дж/кг.

Вывод теоретической зависимости из гипотезы «распаковки молекул».

В настоящей статье предлагается вывод теоретической зависимости поверхностного натяжения от температуры из теории «распаковки молекул», сравнение с эмпирическими зависимостями и определение границ и условий применимости теоретической формулы.

Для простоты вывода сделаем допущение о применимости закономерности Клапейрона–Менделеева при теоретическом выводе, т. е. не будем рассматривать уравнение Ван-дер-Ваальса для околоскритической температуры. Ранее [1] было предложено интерпретировать поверхностное натяжение как энергию, необходимую для «распаковки» (или «разрыва») поверхности (а не отношение силы к длине). Данная гипотеза привела к выводу теоретической зависимости поверхностного натяжения от внутренней энергии вещества. Запишем избыточную энергию поверхностного слоя жидкости (разность энергий жидкости и газа):

$$E_1 = \sigma F_{\text{ж. слоя}}, \quad (3)$$

где $F_{\text{ж. слоя}}$ — поверхность слоя жидкости, м².

Введём аналогичную гипотезу о представлении давления как энергии, действующей на объём поверхностного слоя молекул. В соответствии с гипотезой «распаковки молекул» представим давление:

$$p = \frac{E_1}{V_{\text{ж. слоя}}} = \frac{\sigma}{h_{\text{ж}}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{ж. слоя}} = F_{\text{ж. слоя}} h_{\text{ж}}$ — объём поверхностного слоя, м^3 ; $h_{\text{ж}}$ — высота поверхностного слоя молекул со стороны жидкости, м .

Для определения радиуса молекулы жидкости $R_{\text{м}}$ используем формулу [1]:

$$R_{\text{м}} = \frac{1}{2} \left(\frac{M}{N\rho_{\text{ж}}} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Молекула поверхностного слоя одной стороной находится в жидкости, а значит имеет габариты (площадь описанного квадрата) основания молекулы жидкости $F_1 = 4R_{\text{м}}^2 = (M/(N\rho_{\text{ж}}))^{2/3}$. Другая молекула поверхностного слоя со стороны газовой среды имеет габаритный объём молекулы газа $V_{\text{г}} = M/(N\rho_{\text{г}})$. Тогда с учётом известной площади основания молекулы жидкости F_1 и габаритного объёма молекулы газа $V_{\text{г}}$ можно найти высоту молекулы поверхностного слоя со стороны газа $h_{\text{г}}$:

$$h_{\text{г}} = \frac{V_{\text{г}}}{F_1} = \frac{\frac{M}{N\rho_{\text{г}}}}{\left(\frac{M}{N\rho_{\text{ж}}}\right)^{2/3}} = \left(\frac{M}{N}\right)^{1/3} \frac{\rho_{\text{ж}}^{2/3}}{\rho_{\text{г}}}. \quad (6)$$

Допустим, что энергии молекул на границе газа и жидкости со стороны газа и со стороны жидкости равны, тогда из уравнения (4) с учётом высоты поверхностного слоя молекул газа (6) получаем давление газа в виде $p = E_{\text{г}}/V_{\text{г. слоя}} = \sigma/h_{\text{г}}$ или с учётом уравнения (6)

$$p = \frac{\sigma}{h_{\text{г}}} = \sigma \left(\frac{N}{M}\right)^{1/3} \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}^{2/3}}. \quad (7)$$

Формула (7) получена для ровной поверхности жидкости и показывает качественный характер зависимости давления в поверхностном слое жидкости от её поверхностного натяжения, плотности и молекулярной массы. С учётом предположения о справедливости закономерности Клапейрона—Менделеева получаем давление в газовой среде $p = (\rho_{\text{г}}/M)RT$, где $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа. В первом случае измерения поверхностного натяжения в среде паров жидкости плотность газовой среды равна плотности паров жидкости, а молекулярная масса — молекулярной массе жидкости M . Во втором случае примем за газовую среду воздух, тогда давление $p = (\rho_{\text{в}}/M_{\text{в}})RT$, где $\rho_{\text{в}} = 1,29$ и $M = M_{\text{в}} = 29$ — плотность и молекулярная масса воздуха.

Уравняем давление в поверхностном слое для молекул жидкости (7) с давлением в газовой (паровой или воздушной средах). Тогда получим теоретическую зависимость поверхностного натяжения от температуры во втором случае для границы жидкость—газовая среда (например, для воздуха)

$$\sigma = \frac{\rho_{\text{ж}}^{2/3} M^{1/3} RT}{N^{1/3} M_{\text{в}}} \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{п}}}, \quad (8)$$

где $\rho_{\text{п}}$ — плотность паров жидкости на границе с жидкостью.

В первом случае для границы жидкость—пары жидкости зависимость поверхностного натяжения от температуры при $\rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{п}}$

$$\sigma = \frac{\rho_{\text{ж}}^{2/3} RT}{M^{2/3} N^{1/3}}. \quad (9)$$

Из теоретического вывода видно, что на значение поверхностного натяжения влияет способ его измерения. В случае измерения поверхностного натяжения в воздухе — по

формуле (8) и в случае измерения его значения на границе с парами жидкости — по формуле (9) результаты могут быть разными.

И окончательно для случая разности поверхностных натяжений от текущей температуры до критической преобразуем формулу (9) к разности поверхностных натяжений при текущей и при критической температурах (когда $\sigma_{кр.} = 0$), получив формулу, аналогичную эмпирической зависимости Этвёша

$$\sigma - \sigma_{кр.} = \sigma = \frac{\rho_{ж}^{2/3} R(T_{кр.} - T)}{M^{2/3} N^{1/3}}. \quad (10)$$

Эмпирические зависимости поверхностного натяжения от температуры, подтверждающие теоретическую зависимость поверхностного натяжения от температуры. В литературе собран большой эмпирический материал по данному вопросу. Например, зависимость [4], полученная в 1986 году, в которой безразмерное поверхностное натяжение пропорционально безразмерной температуре, $\sigma^* = A^*(T^*)^B$. При приближении к критической температуре значение поверхностного натяжения (между жидкой и газовой фазами) стремится к нулю. Данное утверждение не только непосредственно вытекает из теории «распаковки молекул», но и понятно с точки зрения физики.

Применим теоретические формулы (9) и (10) для вывода эмпирической зависимости из работы [4], в которой имеется два преимущества перед другими эмпирическими исследованиями. Первое — в ней обобщены данные для 34 веществ при 581 значении температуры. Второе преимущество — в работе в качестве трёх независимых параметров зависимости поверхностного натяжения от температуры были взяты известные физические константы: критическая температура T_c , температура кипения T_{nb} и поверхностное натяжение при температуре кипения σ_{nb} . Данная эмпирическая зависимость представлена в [4] в безразмерных координатах

$$\sigma^* = A^*(T^*)^B, \quad (11)$$

где $\sigma^* = (\sigma/T)/(\sigma_{nb}/T_{nb})$; $T^* = (T_c/T - 1)/(T_c/T_{nb} - 1)$; $A = 1,002855$; $B = 1,118091$.

Из приведённого авторами графика результатов видно, что степень при T^* , т. е. коэффициент B , становится больше единицы только при $T^* > 2$, что можно объяснить нелинейностью и нарастанием погрешности закономерности Клапейрона—Менделеева при приближении температуры к критической.

Тогда при $A = 1$, $B = 1$ ($T^* \leq 2$) преобразуем формулу (11) из работы [4] к виду

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{T_c}{T} - 1. \quad (12)$$

После умножения уравнения (12) на T/T_{nb} получаем формулу

$$\frac{\sigma}{\sigma_{nb}} = \frac{T}{T_{nb}} \frac{T_c - T}{T_c - T_{nb}}$$

или более простую формулу

$$\frac{\sigma}{\sigma_{nb}} = \frac{T - T_c}{T_{nb} - T_c}. \quad (13)$$

Затем сравним статистические результаты обработки эмпирических данных [4] с нашими теоретическими формулами (9), (10).

Далее выведем из нашей теории [1] формулу, тождественную эмпирическому уравнению (13). Для этого перепишем теоретическое уравнение (9) в виде $\sigma = KT$, где

$$K = \frac{R\rho^{2/3}}{M^{2/3}N^{1/3}}. \quad (14)$$

Тогда для разности температур T , T_{nb} , T_c получим

$$\sigma - \sigma_c = K(T - T_c); \quad (15)$$

$$\sigma_{nb} - \sigma_c = K(T_{nb} - T_c), \quad (16)$$

где $\sigma_c = 0$ — поверхностное натяжение при критической температуре.

И далее при делении (15) на (16) получим

$$\frac{\sigma}{\sigma_{nb}} = \frac{T - T_c}{T_{nb} - T_c}, \quad (17)$$

что и требовалось доказать.

Теория «распаковки» кроме того позволяет найти и объяснить границы применимости эмпирической формулы (17) при $T^* \leq 2$ (в пределах справедливости закономерности Клапейрона—Менделеева, принятой при выводе теоретической формулы).

Более детальные эмпирические исследования нескольких авторов, опубликованные в [5], не предложили теоретической формулы, но уточнили степень влияния молекулярной массы вещества в зависимости поверхностного натяжения от температуры. Это эмпирическое утверждение также можно вывести из теории «распаковки молекул», но уже не объяснить без неё. То есть полученная нами зависимость (9) полностью подтверждается в эмпирических формулах (например, правилом Этвёша), описанных и обобщённых в работе [5], в которой получено уточнение влияния молекулярной массы вещества, а именно в степени $2/3$, на поверхностное натяжение. В наших теоретических формулах (7) и (9) теоретически выведено влияние степени $2/3$, что ещё раз подтверждает справедливость представленной гипотезы.

Таким образом, теоретические зависимости (9) и (10) хорошо согласуются с эмпирическими формулами других авторов [4, 5]. Устанавливаются границы справедливости применения закономерности Клапейрона—Менделеева для эмпирической формулы ($T^* \leq 2$) [4].

Обработка экспериментальных данных. Для окончательной проверки полученной зависимости поверхностного натяжения от температуры произведём обработку данных из справочника [6] для нескольких веществ. В практике измерение коэффициента поверхностного натяжения жидкости может производиться не только на границе жидкости с её парами, но и на границе жидкости с воздухом. Поэтому произведём расчёты для границы жидкости и чистого пара по формуле (9) и для границы жидкости и воздуха (с плотностью воздуха $\rho_v = 1,29 \text{ кг/м}^3$) по формуле (8). В таблице приведены отношения теоретических значений коэффициентов поверхностного натяжения к эмпирическим справочным значениям.

Из таблицы видно, что теория «распаковки молекул» даёт хорошую качественную согласованность зависимости поверхностного натяжения для различных веществ. Однако различия методов измерения поверхностного натяжения показывают довольно значительный разброс данных.

Выводы. Теория «распаковки молекул» дала возможность вывести теоретическую зависимость поверхностного натяжения от температуры (формулы (9) и (10)). На её основе также:

**Значения отношений теоретических и эмпирических коэффициентов
поверхностного натяжения**

Вещество	Температура	Жидкостно-паровая граница	Жидкостно-воздушная граница
Азот	80 К	0,84	0,81
Кислород	89 К	0,72	0,79
Фтор	81 К	1,16	1,52
Неон	25 К	0,70	0,48
Аргон	84 К	0,78	1,07
Натрий	1150 К	0,96	0,76
Калий	1050 К	1,09	1,46
Рубидий	950 К	1,01	2,99
Цезий	950 К	1,10	5,05
CCl ₄	10 °С	0,51	2,70
Вода	20 °С	0,58	0,36
Вода	140 °С	1,11	0,69

теоретически объяснены эмпирические данные пропорциональной зависимости [4] поверхностного натяжения от температуры;

теоретически объяснена эмпирическая зависимость [5] влияния молекулярной массы вещества в степени $2/3$ на поверхностное натяжение и влияние плотности жидкого вещества в степени $2/3$;

дано ещё одно определение физического понятия давления как энергии, действующей на объём поверхностного слоя;

показано принципиальное влияние способа измерения поверхностного натяжения и объяснен разброс экспериментальных значений в зависимости от свойств газообразной среды на границе с жидкостью.

Литература

1. Хайдаров Г. Г. О связи поверхностного натяжения жидкости с теплотой парообразования // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2528–2530.
2. Weisskopf V. F. Search for Simplicity // American J. of Physics. 1985. Vol. 53. N 1. P. 19–20.
3. Weisskopf V. F. Search for Simplicity: The size of molecules revisited // American J. of Physics. 1985. Vol. 53. N 7. P. 618–619.
4. Lielmezs J., Herrick T. A. New Surface Tension Correlation for Liquids // The Chem. Eng. J. 1986. Vol. 32. P. 165–169.
5. Surface tension [электронный ресурс]: URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension (дата обращения 27.09.2011).
6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.
7. Хайдаров Г. Г., Хайдаров А. Г., Машек А. Ч. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2011. Вып. 1. С. 3–8.

Статья поступила в редакцию 27 сентября 2011 г.