

ФИЗИКА

УДК 532.61

*Г. Г. Хайдаров, А. Г. Хайдаров, А. Ч. Машек***ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ**

Введение. Долгое время считалось, что поверхностное натяжение жидкости является независимой физической переменной. Но в 1983 г. была обнаружена взаимосвязь поверхностного натяжения и теплоты парообразования [1], получена теоретическая расчётная формула для коэффициента поверхностного натяжения жидкости. Обработка справочных экспериментальных данных по значениям коэффициента поверхностного натяжения, теплоты парообразования и других свойств жидкостей и газов подтвердила правильность концепции и расчётной формулы. В 1985 г. аналогичная физическая модель, но для иной задачи, была представлена В. Вайскопфом (Victor F. Weisskopf) [2, 3]. Новая обработка экспериментальных данных для других 45 веществ [4] подтверждает физическую модель [2, 3]. Предлагаются и похожие формулы для расчёта поверхностного натяжения жидкости [5]. Так, популярное изложение концепции физической модели опубликовано в [6].

Вывод взаимосвязи поверхностного натяжения с внутренней энергией. В пределах справедливости уравнения Клапейрона—Менделеева выведем формулу для коэффициента поверхностного натяжения жидкости. Формула выводится из предположения сферической симметрии молекул жидкости. Для краткости вывода уравнения введём рабочее понятие «энергия распаковки», под которой будем понимать энергию разрыва связей между соседними молекулами жидкости. Предположим, что молекулы жидкости имеют шарообразную форму и прилегают друг к другу. Но при любом расположении в объёме между шарообразными молекулами существует свободное пространство, то есть молекулы «запакованы в габаритных контейнерах-коробках», которые при процессе испарения необходимо «распаковать». Допустим, что в жидкости такой габаритный контейнер имеет форму куба с шестью гранями, которые необходимо «распаковать» по каждой грани или по одной грани в зависимости от цели. Можно представить данное явление, как вырезание каждой молекулы из объёма жидкости с шести сторон — по граням описанного габаритного куба, тогда мы сталкиваемся с понятием внутренней энергии жидкости при постоянном объёме. При визуализации разрезания жидкости плоскостью «распаковка» молекулы происходит с одной стороны — только одной грани описанного куба, и мы имеем понятие поверхностного натяжения. Тогда поверхностное натяжение является коэффициентом пропорциональности

между «энергией распаковки» по одной грани и площадью этой грани. Для одной молекулы запишем:

$$E_1 = \sigma F_1, \quad (1)$$

где E_1 — энергия распаковки одной грани, Дж; σ — поверхностное натяжение для одной молекулы жидкости, Дж/м²; F_1 — площадь поверхности одной грани габаритного куба, описанного вокруг молекулы жидкости, м². Площадь одной грани куба

$$F_1 = 2R \times 2R, \quad (2)$$

где R — радиус молекулы жидкости, м².

Представим внутреннюю энергию жидкости как коэффициент пропорциональности между «энергией распаковки» по шести граням куба, описанного вокруг молекулы жидкости, и площадью шести граней.

В классической физике принято относить внутреннюю энергию к массе вещества. Тогда для одной молекулы запишем:

$$E_1 = U m_1, \quad (3)$$

где E_1 — энергия распаковки всех граней, Дж; U — внутренняя энергия жидкости, Дж/кг; $m_1 = M/N$ — масса одной молекулы жидкости, кг (M — молекулярная масса, кг/кмоль; N — число Авагадро, кмоль⁻¹).

Объём описанного куба

$$V_1 = 8R^3, \quad (4)$$

где R — радиус молекулы жидкости, м³. Радиус одной молекулы жидкости можно найти, используя формулу для объёма (как корень кубический из объёма) молекулы жидкости через молекулярную массу и число Авагадро:

$$R = \sqrt[3]{\frac{M}{8N\rho}}, \quad (5)$$

где ρ — плотность жидкости, кг/м³.

Из формул (1) и (3) с учётом (2) и (4) приходим к равенству — шесть «распаковок» по одной грани и одной «распаковке» сразу по всем шести граням, выраженной в классической физике через параметр массы

$$6\sigma 4R^2 = U m_1. \quad (6)$$

Далее остаётся подставить значение радиуса одной молекулы из формулы (5) и массы одной молекулы. Получим

$$\sigma = U \frac{M^{1/3} \rho^{2/3}}{N^{1/36}}. \quad (7)$$

В классической физике для удобства расчётов принято вычислять внутреннюю энергию через теплоёмкость и температуру. Здесь мы этого делать не будем. Отметим только, что для расчёта процесса испарения жидкости необходимо знать разность внутренних энергий жидкости и газа. Но в первом приближении (так как теплоёмкость жидкости много больше теплоёмкости газа) можно рассчитывать внутреннюю энергию по формуле (7) как внутреннюю энергию жидкости. Таким образом, получена конечная формула для расчёта коэффициента поверхностного натяжения жидкости.

Вывод взаимосвязи поверхностного натяжения с энтальпией. С практической точки зрения более интересна формула определения поверхностной энергии через теплоту парообразования (энтальпию испарения), так как накоплен большой экспериментальный материал по определению этой переменной. Для вывода используем уравнения:

$$\Delta I = \Delta U + P\Delta V, \quad (8)$$

где $I = rm$ — энтальпия испарения, Дж; r — теплота парообразования, Дж/кг; P — давление, Па; V — объём, м³,

$$P\Delta V = \frac{R_u T \Delta m}{M} \left(1 - \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho}\right), \quad (9)$$

где m — масса, кг; R_u — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); $\rho_{\text{п}}$ — плотность пара, кг/м³. В этом случае в формулу (7) вместо внутренней энергии U будет подставлена энтальпия I из выражения (8), а вместо PdV — правая часть уравнения (9). Тогда

$$\sigma = \frac{\left(r - \frac{R_u T}{M} \left(1 - \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho}\right)\right) (M^{1/3} \rho^{2/3})}{N^{1/3} 6}. \quad (10)$$

Анализ данной формулы показывает, что процесс испарения состоит из двух составляющих. Мало только «распаковать» молекулы жидкости, то есть изменить внутреннюю энергию. Для испарения молекул необходимо совершить ещё дополнительную работу по перемещению молекул в газовую среду. За эту дополнительную работу и отвечает уравнение Клапейрона—Менделеева.

Теоретические выводы.

1. Дана единая концепция для физических понятий — поверхностное натяжение и внутренняя энергия жидкости. Энергия «распаковки» при разрыве по плоскости (в одном направлении: X) — это энергия разрыва поверхности, через которую на практике рассчитывается экспериментальный коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Энергия «распаковки» при разрыве каждой молекулы с шести сторон (по шести направлениям пространства: $X, -X, Y, -Y, Z, -Z$) — это внутренняя энергия жидкости. Её можно рассчитать через теплоёмкость при постоянном объёме или через формулу (8) по экспериментальным данным.

2. Раскрыта физическая природа явления испарения жидкости как процесса, состоящего из двух этапов: «распаковки» молекул жидкости (разрыва связей между молекулами) и их перемешивания уже в газообразном состоянии с окружающим жидкость объёмом газа.

Практические выводы. Полученные уравнения позволяют для молекул жидкости со сферически симметричными свойствами сократить число независимых физических величин, что обеспечивает возможность:

1) исключить дорогостоящие опыты по независимому определению констант поверхностного натяжения, теплоты парообразования, внутренней энергии жидкостей;

2) предсказывать физические свойства для новых или дорогостоящих жидкостей.

Первое следствие из теоретических выводов. В классической теории хорошо известны значения теплоёмкостей газов при постоянном объёме. Для одноатомных газов $c_{v1} = 3/2R_u$ и для двухатомных $c_{v2} = 5/2R_u$ газов. Посмотрим на эти формулы с концепции «распаковки», не прибегая к степеням свободы Больцмана и без использования математического аппарата статистической физики.

Для одноатомного газа все молекулы «распакованы» по шести направлениям пространства. Поэтому перепишем формулу: $c_{v1} = 6/4R_u$. Тогда на одно направление «распаковки» значение теплоёмкости будет равно одной шестой, то есть $c_{v1} = 1/4R_u$. Для двухатомного газа каждая из двух молекул «распакована» по пяти из шести направлениям. То есть суммарная поверхность «распакованных» двух атомов в молекуле будет: $c_{v2} = 5/4R_u + 5/4R_u = 10/4R_u = 5/2R_u$, что и требовалось доказать.

Подтверждение теоретических выводов. Для практического подтверждения теории [1] были использованы данные справочника [7]. Для большинства жидкостей (55 из 64) получаем погрешность не более 15 %. Однако расчёты по предложенной формуле (10) для нескольких веществ дают отклонения, например, для спиртов.

Тогда введём поправку для реальных молекул с несимметричным строением и свойствами. Для этого заменим в уравнении (6) радиус идеально сферической молекулы эффективным радиусом:

$$R_e = Rn, \quad (11)$$

где n — коэффициент эффективности молекулы (поправка на асимметрию свойств реальных молекул).

Получим значение данного коэффициента из формулы (10):

$$n = \sqrt{\frac{\left(r - \frac{R_u T}{M} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho}\right)\right) (M^{1/3} \rho^{2/3})}{N^{1/3} 6\sigma}}. \quad (12)$$

Для подтверждения нашей теории и выяснения реальных свойств молекул по формуле (12) был рассчитан коэффициент эффективности молекул вещества. Ниже приводится таблица с расчётными значениями коэффициента эффективности молекул веществ n , полученных после обработки справочных данных для 64 веществ [1] при температуре выбранного свойства.

Расчётные значения коэффициента эффективности молекул

| Вещество | $t, ^\circ\text{C}$ | n |
|--|---------------------|-------|
| Ar | -189 | 1,03 |
| Ne | -248 | 0,94 |
| N ₂ | -193 | 1,00 |
| H ₂ | -253 | 0,90 |
| O ₂ | -183 | 0,99 |
| Cl ₂ | 20 | 1,12 |
| CO | -193 | 1,01 |
| CH ₄ | -180 | 0,89 |
| C ₂ H ₆ | -90 | 1,05 |
| C ₃ H ₈ | -42 | 1,11 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | -1 | 1,12 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ | -30 | 1,08 |
| <i>n</i> -C ₅ H ₁₂ | 20 | 1,124 |
| <i>изо</i> -C ₅ H ₁₂ | 20 | 1,118 |
| <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ | 20 | 1,10 |
| <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ | 20 | 1,08 |
| <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ | 20 | 1,09 |
| <i>изо</i> -C ₈ H ₁₈ | 20 | 1,07 |

Окончание таблицы

| Вещество | $t, ^\circ\text{C}$ | n |
|---|---------------------|------|
| <i>n</i> -C ₉ H ₂₀ | 20 | 1,09 |
| <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ | 20 | 1,09 |
| <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆ | 25 | 1,11 |
| <i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈ | 25 | 1,12 |
| <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀ | 25 | 1,12 |
| <i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂ | 25 | 1,13 |
| <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄ | 25 | 1,14 |
| <i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆ | 25 | 1,14 |
| <i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈ | 30 | 1,15 |
| <i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀ | 30 | 1,16 |
| Циклогексан | 20 | 1,03 |
| Метилциклогексан | 20 | 1,04 |
| Пропадиен | -30 | 1,11 |
| Анилин | 180 | 1,17 |
| гексен-1 | 20 | 1,10 |
| гептен-1 | 20 | 1,09 |
| октен-1 | 20 | 1,08 |
| бензол | 20 | 1,04 |
| толуол | 20 | 1,05 |
| <i>o</i> -ксилол | 20 | 1,05 |
| Этилбензол | 20 | 1,05 |
| <i>n</i> - и <i>m</i> -ксилолы | 20 | 1,06 |
| Кумол | 200 | 1,17 |
| Дифенил | 200 | 1,17 |
| Моноизопропилдифенил | 100 | 1,08 |
| CHCl ₃ | 20 | 1,05 |
| CCl ₄ | 20 | 1,03 |
| CF ₂ Cl ₂ | 20 | 1,28 |
| CHF ₂ Cl | -100 | 1,03 |
| C ₂ F ₃ Cl ₃ | 20 | 1,11 |
| C ₆ H ₅ Cl | 20 | 1,03 |
| CH ₃ OH | 20 | 1,63 |
| C ₂ H ₅ OH | 20 | 1,52 |
| C ₃ H ₇ OH | 20 | 1,47 |
| <i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH | 40 | 1,43 |
| Ацетилен | -81 | 1,13 |
| CH ₃ COOH | 20 | 0,96 |
| Ацетон | 20 | 1,19 |
| Диэтиловый эфир | 30 | 1,15 |
| Этилацетон | 80 | 1,23 |
| CO ₂ | -40 | 1,40 |
| H ₂ O | 20 | 1,28 |
| NH ₃ | 20 | 1,33 |
| SO ₂ | 50 | 1,23 |
| C ₄ H ₉ OH | 20 | 1,38 |

В случае справедливости нашей теории значение n из формулы (12) должно быть равно единице. Тогда можно представлять сферическую молекулу жидкости внутри объёма габаритного куба. Для большинства веществ (в 55 случаях) получено значение $n = 1,05 \pm 0,15$, что полностью соответствует предложенной гипотезе о «распаковке» молекул жидкости и работоспособности полученных уравнений. Максимальные значения были получены для спиртов $n = 1,5 \pm 0,15$, что только подтверждает их несимметричное строение и свойства молекул. В этом случае необходимы экспериментальные уточнения теоретического значения коэффициента поверхностного натяжения жидкости.

Литература

1. Хайдаров Г. Г. О связи поверхностного натяжения жидкости с теплотой парообразования // Журн. физич. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2528–2530.
2. Weisskopf V. F. Search for simplicity // Am. J. Phys. 1985. Vol. 53. N 1. P. 19–20.
3. Weisskopf V. F. Search for simplicity: the size of molecules revisited // Am. J. Phys. 1985. Vol. 53. N 7. P. 618–619.
4. Garai J. Physical model for vaporization // Fluid Phase Equilibria. 2009. Vol. 183. P. 89–92.
5. Матюхин С. И., Фроленков К. Ю., Антонов О. Н., Игошин В. М. Плёнки и покрытия // Труды 6-й междунар. конф. «Плёнки и покрытия». СПб., 2001. С. 577–581.
6. Хайдаров Г. Г. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости (популярное изложение) // Диалоги о науке. 2010. № 1. С. 111–113.
7. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.

Статья поступила в редакцию 6 июля 2010 г.