

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. БУРШТЕЙН

ОБЪЯСНЕНИЕ ПАРАХОРА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 10 I 1972)

Эмпирически обнаруженной закономерности ^(1, 2) в изменении поверхностного натяжения простых жидкостей с температурой $\gamma(T)$ Сагден ⁽³⁾ придал форму закона сохранения парахора

$$P = N_0 \gamma^{1/4} / (n - n_g) = \text{const},$$

где $n = 1/v$ — плотность жидкости, n_g — плотность равновесного с ней пара.

Удовлетворительного объяснения постоянства парахора с температурой найдено не было ⁽⁴⁾. В значительной степени это связано с внутренней противоречивостью большинства теорий поверхностного слоя ⁽⁵⁾, не преодоленной и по сей день ⁽⁶⁾.

Между тем объяснение этому факту нетрудно усмотреть в простейшей теории свободного объема ^(7, 8), если правильно представить структуру поверхности.

1. Уравнение состояния в рамках этой теории есть баланс сил

$$p + p_i = p_t. \quad (1,1)$$

Здесь p — внешнее давление, p_i — внутреннее, а p_t — термическое:

$$p_i = \frac{1}{2} d\mathcal{E}(0) / dv, \quad p_t = \Gamma kT / v, \quad \Gamma = (\partial \ln v_f / \partial \ln v)_T, \quad (1,2)$$

где $\mathcal{E}(0)$ — энергия частицы в центре ячейки, а v_f — доступный ей свободный объем.

Ввиду отсутствия сдвиговых деформаций трехмерная задача легко сводится к линейной, и для простой кубической решетки ($v = a^3$) получается

$$p_i = \frac{1}{2a^2} \frac{d\Phi}{da} = \frac{f(a)}{a^2}. \quad (1,3)$$

Здесь $\Phi(x) = U(a+x) + U(a-x)$ — самосогласованный потенциал ячейки, а

$$f(r) = dU(r) / dr \quad (1,4)$$

сила взаимодействия находящейся в ней частицы с полупространством (левым и правым). Поделенная на занятую частицей площадь, она превращается во внутреннее давление (1,3), см. рис. 1а. Этим же взаимодействием ограничен и слагающийся свободный объем

$$\begin{aligned} V_f^{1/3} &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(- \frac{|\Phi(x) - \Phi(0)|}{kT} \right) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} \int_0^x [f(a+z) - f(a-z)] dz \right\} dx, \end{aligned} \quad (1,5)$$

при возрастании которого Γ монотонно убывает $6 \geq \Gamma \geq 1$, в довольно узком интервале изменения a , обуславливая резкое падение $p^{(a)}$.

Фундаментальная силовая характеристика (1,4) имеет восходящую и нисходящую ветви (рис. 2). Первая соответствует квазигармоническому твердотельному приближению, вторая — дисперсному взаимодействию, характерному для простых жидкостей и газов при нормальном давлении:

$$f = \begin{cases} \beta_0(a - a_0) - \frac{1}{2}g_0(a - a_0)^2, & a \leq a_s, \\ 6C/a^7, & a \geq a_s, \end{cases} \quad (1,6a) \quad (1,65)$$

Обе аппроксимации сшиваются в точке a_s , недалеко от максимума f . Внутреннее давление (1,3) в основном дублирует зависимость $f(a)$, и точно

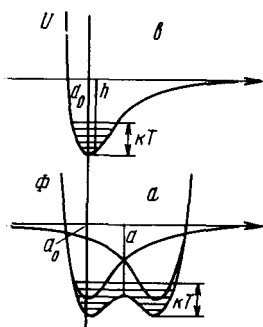


Рис. 1

но такой же вид имеет вся левая часть уравнения (1,1), приподнятая на величину, постоянную в изобарическом сечении. Равновесие сил, установленное в (1,1), может быть графически представлено точками пересечения разновысотных силовых характеристик и изотерм $p_i(a, T)$ (рис. 3). Критерий его устойчивости $(\partial p / \partial V)_T < 0$ будет выполнен, если $dp_i/da > (\partial p_i / \partial a)_T$. Для восходящей ветви $p_i(a)$ (в твердом состоянии) это неравенство всегда выполнено, но для нисходящей — лишь в тех точках, где

$$|(\partial p_i / \partial a)_T| > |dp_i/da|. \quad (1,7)$$

Следовательно, в жидкости термическое давление падает с расширением гораздо быстрее, чем внутреннее, и этот вывод весьма важен для понимания состояния, в котором находится его поверхность.

2. Рассматривая поверхность как мономолекулярный слой толщины h , можно дать два эквивалентных определения ее натяжению — энергетическое и гидродинамическое ⁽³⁾:

$$\gamma = (\varphi_s - \varphi_l) / s = [p - p^T]h. \quad (2,1)$$

Здесь s — площадь, приходящаяся на молекулу в поверхностном слое, φ_s и φ_l — ее свободная энергия в поверхности и в объеме, а p^T — давление, касательное к поверхности. Вследствие анизотропии, созданной границей раздела фаз, и тангенциальное p^T и нормальное к поверхности p^N давления не равны друг другу, хотя каждое из них по-прежнему определяется уравнением (1,1). Анизотропии становятся и другие слагаемые этого уравнения по причинам, ясным из рис. 1. Тангенциальная составляющая внутреннего давления, созданная четверть-пространством, уменьшается, по крайней мере вдвое, по сравнению с нормальной, а нормальная составляющая термического давления возрастает из-за сокращения амплитуды колебаний, перпендикулярных к поверхности: $h < a$.

Оба структурных параметра поверхностного слоя h и s должны быть определены из условий равновесия с объемной фазой ⁽³⁾:

$$p = p^N; \quad (2,2a)$$

$$\mu = \mu_s \neq \varphi_s + p^T s h. \quad (2,2b)$$

Поскольку нормальное давление ничтожно мало в балансе противоборствующих сил в конденсированном состоянии вещества, $p \ll p_i^N$; p_i^N , первое из этих условий практически эквивалентно следующему:

$$p = p_i^N - p_i^N = m\bar{Z}/s - f(h)/s = 0, \quad (2,3)$$

в котором естественно обобщено определение p_i , данное в (1,3). Отсюда

вытекает функциональное уравнение, определяющее h :

$$f(h) = \bar{f} = \int f \exp\left(\frac{u}{kT}\right) dz \bigg/ \int \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) dz = \\ = kT \frac{d}{da_0} \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\int_{a_0}^z f(r) dr\right] dz. \quad (2,4)$$

Будучи средней длиной ангармонического осциллятора, расстояние h возрастает с температурой не намного быстрее, чем период решетки в твердом состоянии, тогда как коэффициент теплового расширения жид-

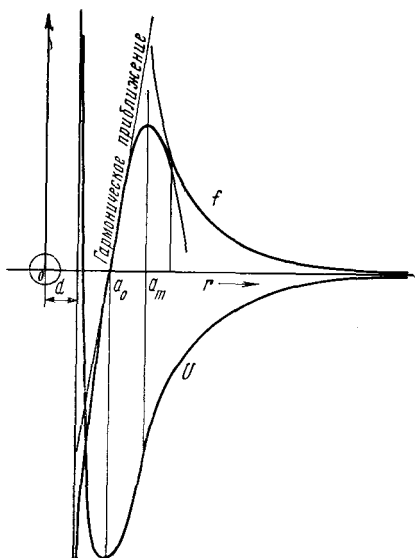


Рис. 2

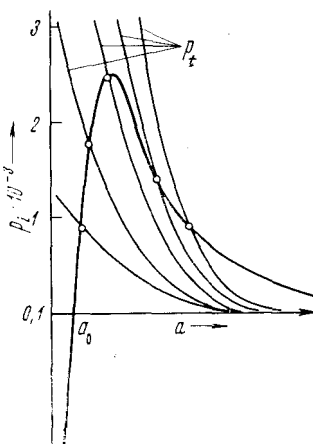


Рис. 3

кости на два порядка больше. Условие (2,26) устанавливает равенство химических потенциалов молекулы в объеме и на поверхности:

$$\varphi_l + p\nu = \varphi_s + p^T sh. \quad (2,5)$$

Вычитая из него (2,1), легко убедиться, что при произвольном p оно выражает требование равенства удельных объемов в гомогенной фазе и на поверхности

$$v = sh. \quad (2,6)$$

Этот вывод является ключом в понимании эффекта.

3. Поскольку $h < a$, то $s = a_s^2 > a^2$, т. е. расстояние между частицами в поверхностном слое удлинены и взаимодействие между ними $f(a_s)$ ослаблено. Это обуславливает еще большее уменьшение

$$p_i^T = \lambda f(a_s)/(ha_s), \quad (3,1)$$

чем можно было ожидать из геометрических соображений подсказывающих, что $\lambda = 1/2$. Однако тангенциальное термическое давление должно упасть еще в большей степени вследствие (1,7). В результате p^T становится отрицательным, обеспечивая правильный знак и величину для

$$\gamma = [p + p_i^T - p_l^T] h \approx p_i^T h = \lambda f(a_s)/a_s. \quad (3,2)$$

Дисперсионное приближение (1,66) приводит эту формулу к виду

$$\gamma = 6\lambda C/a_s^8 = 6\lambda Ch^4/v^4, \quad (3,3)$$

если учесть, ввиду (2,6), что $a_s = \sqrt{v/h}$.

Так как теория свободного объекта справедлива при $n \gg n_g$, плотностью пара можно пренебречь и дать парахору естественно вытекающее из (3,3) определение

$$P = N_0 \gamma^{1/2} v = h N_0 (6\lambda C)^{1/2}. \quad (3,4)$$

Эта величина действительно постоянна, если не считать слабо выраженной зависимости $h(T)$, однако не исключено, что именно из-за пренебрежения этой зависимостью уравнения Мак-Леода несколько хуже совпадает с опытом, чем уравнение Катаямы — Гугейнма ⁽⁸⁾.

Полагая $C = v \cdot 4\epsilon\sigma^6$, легко получить из (3,4) эмпирически установленную Леннардом — Джонсом и Коннером ⁽⁴⁾ закономерность

$$P = L\epsilon^{1/4}\sigma^{5/2}, \quad L = N_0\xi[24\lambda v]^{1/2}, \quad (3,5)$$

где ϵ и σ — параметры потенциала Леннарда — Джонсона, $\xi = h/\sigma$, а v — эффективное число соседей ($\xi \geq 1$, $v \geq 1$). Глубокая оценка L при $\xi = v = 1$ дает $L = 12^{(3/4)^{1/2}} \cdot 10^{23} \approx 11 \cdot 10^{23}$, тогда как эмпирическое значение $7,1 \cdot 10^{23}$.

Численное совпадение можно несколько улучшить, если принять во внимание, что реальная структура простых жидкостей имеет гранецентрированную, а не простую решетку, и, сверх того, на поверхность выходит (111)-плоскость, для которой $s = \sqrt{3/2}v/h$. Эта поправка дает $L = 12^{(1/3)^{1/2}} \cdot 10^{23} = 9 \cdot 10^{23}$, но, конечно, усовершенствования, которые необходимо внести в изложенные выше выкладки, чтобы приблизить их к конкретной структуре, этим не исчерпываются.

В заключение необходимо обратить внимание на то, что величина парахора нелинейным образом связана с поляризуемостью молекул:

$$P = h N_0^{4/3} (\lambda v E \alpha^2)^{1/4} = 1/2 L (3E)^{1/4} \sqrt{\alpha}, \quad (3,6)$$

через которую квадратично выражается постоянная дисперсионного взаимодействия: $C = v \cdot 3/4 E \alpha^2$, E — эмпирическая константа, близкая к потенциалу ионизации. Поэтому установленная Сагденом ⁽³⁾ аддитивность парахора молекулы по отношению к парахору составляющих ее атомов находится, строго говоря, в противоречии с аналогичным правилом, установленным для α . Однако ввиду небольшого разброса величин P и α оба правила могут одновременно выполняться в той мере, в какой среднеквадратичная поляризуемость атомов не отлична от среднеарифметической.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
1 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бачинский, Изв. физич. инст. при Московск. научн. инст., 2, 60 (1922).
² McLeod, Trans. Farad. Soc., 19, 38 (1923). ³ S. Sugden, The Parachor and Valency, London, 1930. ⁴ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. ⁵ С. Оно, С. Кандо, Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях, ИЛ, 1963. ⁶ F. P. Buff, R. A. Lovett, Simple Dense Fluids, N. Y., 1968. ⁷ T. A. Lennard, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A, 163, 53 (1937). ⁸ J. A. Barker, Lattice Theories of the Liquid State. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, 1963.