

ПОЛУФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОВЕРХНОСТНОМУ НАТЯЖЕНИЮ ЖИДКОСТЕЙ

Э.А.ЭЙВАЗОВ^а, А.У.МАХМУДОВ^б, С.М.ГАДЖИЕВ^б, А.А.АБУШОВА^а

Азербайджанский Педагогический Университет^а

AZ 1000, Баку, ул. Уз.Гаджибекова, 34а

Бакинский Государственный Университет^б

AZ 1073, Баку, ул. З.Халилова, 23

Рассматривается новый полуфеноменологический метод, позволяющий с высокой точностью вычислять температурную зависимость поверхностного натяжения жидкостей в широком интервале температур, включая и окологритическую. Предложенная обобщенная формула проверена для девяти разнородных жидкостей.

Природа и температурная зависимость поверхностного натяжения жидкостей в течении более чем ста лет исследовались многими авторами [1-4]. Однако, на сегодняшний день не существуют подходов, хотя бы качественно носящих универсальный характер, или теории поверхностного натяжения жидкостей.

В настоящей работе предлагается некий полуфеноменологический подход, позволяющий вычислить температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения жидкостей во всей области температур существования жидкости.

Методами термодинамических циклов [5], а также потенциалов [6] можно показать, что термический коэффициент поверхностного натяжения жидкости, в общем случае, определяется как

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{q}{T}, \quad (1)$$

где q – количество тепла, поглощающееся при обратимом изотермическом изменении единичной площади поверхности, равное разности удельной поверхностной энергии и работы при изотермическом расширении поверхности раздела на единицу. Эту величину в дальнейшем будем называть удельной теплотой поверхностообразования (УТП). Очевидно, что УТП является функцией от температуры, т.е. $q=q(T)$. Если пренебречь этой зависимостью и учесть, что в критической точке ($T=T_K$) поверхностное натяжение жидкости равно нулю ($\sigma=\sigma_K=0$), то из (1) имеем

$$\sigma = q \ln\left(\frac{T_K}{T}\right). \quad (2)$$

Выражению (2) можно придать более удобный для практических целей вид. Для этого будем исходить из того, что при $x > 0$ $\ln x \cong 2\left(\frac{x-1}{x+1}\right)$. Тогда (2) примет следующий вид

$$\sigma \approx 2q \left(\frac{T_K - T}{T_K + T} \right). \quad (3)$$

Как следует из (3), коэффициент поверхностного натяжения жидкости с увеличением температуры уменьшается и при $T=T_K$ равняется нулю. Отметим, что индивидуальность жидкости, а также зависимость σ от чистоты жидкости и внешних условий в (3) отражены через T_K и q , соответственно.

Поскольку к настоящему времени критические температуры практически всех жидкостей известны, то, в принципе, по значению коэффициента поверхностного натяжения при одной температуре посредством (3) можно вычислить УТП (q), и, тем самым, определить температурную зависимость поверхностного натяжения во всей области существования жидкости. Однако, анализ, проведенный для ряда жидкостей, показал, что вычисленные вышеописанным способом значения поверхностного натяжения значительно (~20%) отличаются от соответствующих экспериментальных значений. Естественно полагать, что это расхождение, в первую очередь, связано с допущением, сделанным нами при выводе (3), о температурной независимости УТП. При правомерности сделанного предположения, как это следует из (3), в координатах $\sigma = F[(T_K - T)/(T_K + T)]$ должна наблюдаться нелинейная зависимость. В качестве примера (Рис.1) приведены результаты таких сопоставлений для этилового спирта и ацетона. (Экспериментальные значения σ и T_K были заимствованы из [7,8]). Как видно, в обоих случаях имеет место вышеупомянутая нелинейность. Следовательно, при вычислении $\sigma = \sigma(T)$ по (3) необходимо учесть температурную зависимость УТП $q = q(T)$.

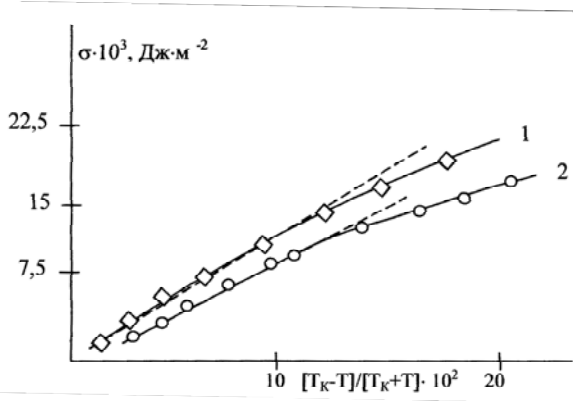


Рис.1

Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от $[(T_K - T)/(T_K + T)]$: 1-этиловый спирт, 2-ацетон.

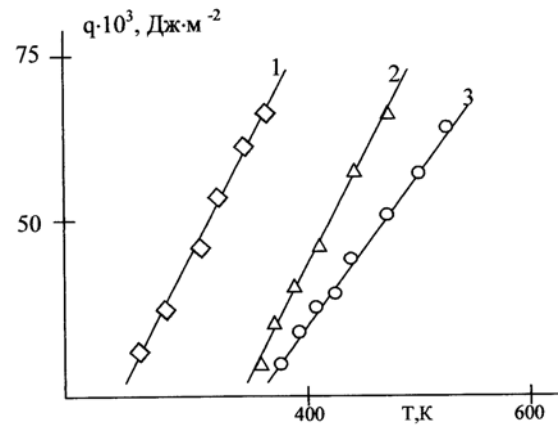


Рис.2

Температурная зависимость удельной теплоты поверхностнообразования (точки – формула (3), сплошные линии – формула (6); 1- вода, 2 - метиловый спирт, 3 - ацетон.

Температурная зависимость удельной теплоты поверхностнообразования, вычисленная посредством (3) по экспериментальным значениям σ и T_K для некоторых жидкостей приведена на Рис.2. Как видно, во всех случаях зависимость $q = q(T)$ вплоть до критической температуры является линейной, т.е. термический угловой коэффициент УТП ($\alpha = \frac{dq}{dT}$) для каждой жидкости есть постоянная величина

и не зависит от температуры. Тогда очевидно, что

$$q(T) = \alpha \cdot T + C. \tag{4}$$

При температуре плавления твердой фазы выбранной жидкости ($T = T_{nl}$) q обозначим через q_o . Тогда из (4) следует, что постоянная интегрирования

$$C = q_o - \alpha \cdot T_{nl}. \tag{5}$$

Из (4) и (5) находим, что

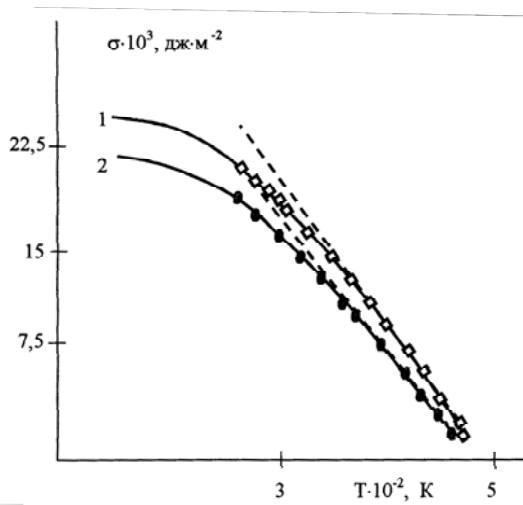
$$q(T) = q_o + \alpha \cdot (T - T_{nl}). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (1), после интегрирования, получим

$$\sigma(T) = -[(q_o - \alpha T_{nl}) \ln T + \alpha \cdot T] + C_1. \tag{7}$$

Поскольку при $T=T_K$ $\sigma=0$ и $\ln\left(\frac{T_K}{T}\right) \cong 2\left(\frac{T_K - T}{T_K + T}\right)$, то после простых преобразований из (7) имеем

$$\sigma(T) \approx [2q_o - \alpha(2T_{nl} - T_k - T)] \cdot \frac{T_k - T}{T_k + T}. \quad (8)$$



(8) позволяет при известных q_o и α вычислить температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения во всей области существования жидкости вплоть до критической температуры. Оно является универсальным выражением, т.к. при его выводе не было сделано каких-либо предположений о природе жидкости.

Рис.3.

Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения: 1- этиловый спирт, 2- ацетон; точки – эксперимент, сплошные линии - вычислены по формуле (8).

Как это вытекает из (6), величины q_o и α являются для выбранной жидкости постоянными величинами. Поэтому по значениям σ при произвольных двух температурах (полагается, что T_{nl} и T_k известны) посредством (8) можно вычислить q_o и α , и тем самым, установить явный вид температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения для данной жидкости. Результаты соответствующих вычислений для девяти разных жидкостей приведены в Таблицах 1-2 и Рис.3.

Таблица 1.

Значения T_k , T_{nl} , q_o и α для разных жидкостей.

Вещества параметры	Этиловый спирт	Метиловый спирт	Ацетон	Вода	Na	K	Rb	Cs	Hg
T_k, K	516	513	508,8	647,3	2500	2250	2100	2050	1460
T_{nl}, K	158,3	175	176,5	273	371	337	313	302	234
$q_o \cdot 10^3,$ $Дж/м^2$	-24,11	-25,61	-15,1	32.15	59.56	20.70	26.43	28.10	- 107.45
$\alpha \cdot 10^5,$ $Дж/К \cdot м^2$	26,84	29,75	22,84	32.89	6.77	5.90	4.04	2.35	0.72

Как следует из Таблицы 2 и Рис.3, во всей температурной области существования жидкой фазы табличные и вычисленные по формуле (8) значения поверхностного натяжения достаточно хорошо согласуются между собой. Это, в частности, свидетельствует о приемлимости предложенного нами полуфенологического подхода.

Таким образом, в настоящей работе предложен и проанализирован эффективный полуфеноменологический метод, позволяющий по экспериментальным значениям коэффициента поверхностного натяжения жидкости при двух произвольных температурах вычислить температурную зависимость $\sigma=\sigma(T)$ вплоть

до критической температуры. На примере девяти разных жидкостей установлена универсальность и приемлимость предложенного метода.

Таблица 2.

Табличные (σ_T) и вычисленные (σ_θ) по (8) значения поверхностного натяжения жидких металлов Na и Cs.

T, K	σ_T , эрг/см ²		σ_θ , эрг/см ²		σ_θ/σ_T	
	Na	Cs	Na	Cs	Na	Cs
400	192.1	66.7	192.09	67.07	0.999	1.005
450	187.1	64.3	186.71	64.48	0.998	1.003
500	182.1	61.9	181.39	61.95	0.996	1.000
550	177.1	59.5	176.1	59.48	0.994	0.999
600	172.1	57.1	170.9	57.06	0.993	0.999
650	167.1	54.7	165.75	54.68	0.992	0.999
700	162.1	52.3	160.66	52.34	0.991	1.000
750	157.1	49.9	155.6	50.05	0.990	1.003
800	152.1	47.5	150.6	47.80	0.990	1.006
900	142.1	-	140.8	-	0.991	-

1. С.Оно, С.Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения жидкостей*. М. Мир, (1963).
2. К.Кракстон, *Физика жидкого состояния*. М. Мир, (1978) 287.
3. Резибуа Пьер, Де Ленер, *Классическая кинетическая теория жидкостей и газов*. М. Мир, (1980) 318.
4. Р.Р.Салем, *Журнал физ.химии*, **76** (2002) 2232.
5. Ч.Киттель, *Статистическая термодинамика*, М., Наука, (1977) 336.
6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика*, М., Наука, (1964) 565.
7. Н.Б.Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. Изд. 2-е. М. Наука, (1972) 537.
8. *Таблицы физических величин*, Справочник под ред. академика И.К.Кикоина. М. Атомиздат, (1976) 1006.

MAYELƏRİN SƏTHİ GƏRİLMƏSİNƏ DAİR YARIMFENOMENOLOJİ YAXINLAŞMA
E.Ə.EYVAZOV, A.U.MAHMUDOV, S.M.HACIYEV, A.A.ABUŞOVA

İşdə, mayelərin səthi gərilmə əmsalının iki ixtiyari temperaturdakı qiymətlərinə görə maye fazasının mövcud olduğu bütün temperaturlarda səthi gərilmə əmsalını hesablamağa imkan verən yarımfenomenoloji metod təklif olunur. Müxtəlif təbiətli doqquz mayeyə tətbiq etməklə göstərilmişdir ki, baxılan metod universal xarakter daşıyır və onun nəticələri yüksək dəqiqliklə təjribi nəticələrlə uzlaşır.

SEMI-PHENOMENOLOGICAL APPROACH
TO SURFACE TENSION OF LIQUIDS

E.A.EYVAZOV, A.U. MAHMUDOV, S.M.HAGIYEV, A.A.ABUSHOVA

The new semi-phenomenological approach allowing to calculate the temperature dependence of the liquid surface tension in wide temperature interval to a high accuracy including the transcritical one have been considered

The given generalized formula was checked up for nine liquids. The fit was quite good between experimental and calculate dates.

Редактор: Г.Аждаров