

УДК 544.032.7

МОДИФИКАЦИЯ “ПРАВИЛА СТЕФАНА” ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

© 2023 г. В. А. Севрюгин¹, *, В. Д. Скирда¹¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская ул., 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: ssevriugin@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 23.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

Предложена модификация правила Стефана для коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей, заключающаяся в выборе самой жидкости как системы сравнения по отношению к ее поверхности. Получено выражение для коэффициента поверхностного натяжения, которое использовано для интерпретации их температурных зависимостей для ряда молекулярных жидкостей с различными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, Правило Стефана

DOI: 10.31857/S0023291223600372, **EDN:** IENGYQ

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на кажущуюся обыденность проявлений поверхностного натяжения жидкостей, формирование физического понимания и физического описания многообразия особенностей этого явления сохраняет свою актуальность. В частности, в современной научной литературе активно обсуждаются вопросы, связанные с температурными [1] и концентрационными [2] зависимостями коэффициентов поверхностного натяжения в смесях и растворах. Также остаются важными и во многом далекими от своего разрешения вопросы взаимосвязи поверхностного натяжения как явления с другими физико-химическими параметрами жидкостей [3]. В поисках путей решения этих проблем активно разрабатываются как различные математические модели и подходы [4], так и новые экспериментальные методы, а также способы исследования поверхностного натяжения [5, 6]. В то же время общепринятое термодинамическое определение явления поверхностного натяжения жидкости как наличие избытка свободной энергии частиц ее поверхности по отношению к частицам в объеме оказывается вполне достаточным для объяснения большого числа поверхностных явлений [7]. При этом коэффициент поверхностного натяжения

$\sigma = \left(\frac{dF_\delta}{dA_a} \right)_T$ определяется как удельная на единицу поверхности A_a избыточная свободная энергия F_δ поверхности. Полагая, что физическая поверхность A_a чистой жидкости содержит N_a частиц, избыток

свободной энергии F_δ можно определить как $F_\delta = \xi N_a$, где ξ — инкремент свободной энергии частицы поверхности. Отсюда коэффициент поверхностного натяжения σ может определяться соотношением:

$$\sigma = \frac{N_a}{A_a} \xi = n_a \xi, \quad (1)$$

где n_a — поверхностная плотность частиц. Представление коэффициента поверхностного натяжения в таком простом для восприятия виде реализуется в различных моделях молекулярных теорий поверхностного натяжения, исчерпывающий обзор которых представлен в [8], что побуждает к поиску эмпирических соотношений, связывающих коэффициент поверхностного натяжения σ с другими физическими свойствами жидкости [9]. Примером такого эмпирического соотношения

является выражение $\sigma = \lambda \frac{H_m}{V_m^{2/3} N_A^{1/3}}$, называемое “Правилем Стефана” [10, 11]. В этом выражении: V_m — мольный объем жидкости, H_m — ее мольная энтальпия парообразования; N_A — число Авогадро, $\lambda \sim \frac{z_a}{z_b}$ — параметр, который определяется координационными числами молекул на поверхности жидкости z_a и в ее объеме z_b . Поскольку величина

$\left(\frac{N_A}{V_m} \right)^{2/3}$ в правиле Стефана представляет величину плотности частиц на поверхности жидкости, а

$\lambda \frac{H_m}{N_A}$ — инкремент ξ их свободной энергии, правило Стефана вполне соответствует выше записанному выражению (1). Хотя правило Стефана было сформулировано еще в конце 19 века, оно практически в неизменном виде используется и в настоящее время при интерпретации результатов исследований явлений поверхностного натяжения [12, 13]. То, что некоторая корреляция величин коэффициентов σ и энтальпий парообразования H_m жидкостей существует, показывает простое их сопоставление. Однако величины σ_r , рассчитанные в соответствии с правилом Стефана, и экспериментально определенные значения σ обнаруживают существенное различие (для воды $\frac{\sigma_r}{\sigma} \approx 2-3$ [11]). Заметим, что варьирование в разумных пределах величины подгоночного параметра λ не исправляет ситуацию. Причин такого расхождения действительных и расчетных величин, на наш взгляд, две.

Во-первых, это использование в качестве поверхностной плотности n_a величины $\left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{\frac{2}{3}}$, которая, по сути, является поверхностной плотностью n_b некоторой физической поверхности A_b , расположенной в объеме жидкости. Однако существующие представления о поверхностном натяжении предполагают, что $n_a < n_b$.

Вторым и более существенным фактором является использование в качестве инкремента ξ свободной энергии величины $\lambda \frac{H_m}{N_A}$. Здесь энтальпия парообразования играет роль “базисной меры” величин ξ , определяемых в ее долях. Следовательно, системой сравнения для поверхности жидкости является насыщенный пар этой жидкости. Однако энтальпия парообразования является параметром фазового перехода (жидкость—насыщенный пар), а не параметром равновесного состояния жидкостей вдали от температур кипения. Более того, в ряде молекулярных теорий [8] поверхность жидкости рассматривается как ее “неавтономная фаза”. Отсюда выбор насыщенного пара в качестве системы сравнения неочевиден.

Из всего этого следует, что сделанные в правиле Стефана приближения можно рассматривать как начальные. В этой публикации мы представляем результаты некоторой модификации правила Стефана, позволившие более адекватно связать энергетические и структурные параметры равновесного состояния жидкости с ее коэффициентом поверхностного натяжения.

ПАРАМЕТРЫ ПРАВИЛА СТЕФАНА

В соответствии с выражением (1) и замечаниями, высказанными выше относительно правила Стефана, основными параметрами, определяющими не только величину коэффициента σ , но и само явление поверхностного натяжения, являются поверхностная плотность n_a и инкремент свободной энергии ξ молекул граничной поверхности A_a жидкости.

Поверхностная плотность n_a

Следуя методу Гиббса построения разделяющих поверхностей [14], аналогично физической граничной поверхности A_a жидкости, можно построить физическую поверхность A_b в ее объеме. Вполне очевидно, что в гомогенной жидкости положение поверхности A_b и ее форма не имеют значения. Как уже отмечалось, поверхностная плотность частиц в правиле Стефана, представленная

в виде $\left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{\frac{2}{3}}$, по сути, и является плотностью n_b частиц физической поверхности A_b . В то же время

величину $\left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{m}{\rho N_A}\right)^{\frac{2}{3}}$, где m — масса моля, а

ρ — плотность жидкости, следует рассматривать как эффективное сечение s_b тепловой подвижности молекул жидкости в ее объеме. Для молекул произвольной формы, отличной от сферической, стерические параметры подвижности молекул в объеме жидкости и на ее граничной поверхности A_a могут быть различны. В общем случае следует полагать, что эффективное сечение s_a молекул граничной поверхности A_a отличается от величины s_b поверхности A_b и, как следствие, $n_a \neq n_b$. Причиной этого различия являются как пространственная структура молекул, так и распределение по ее структурным элементам активных центров межмолекулярного взаимодействия. В объеме жидкости эти факторы эффективно в зависимости от температуры усредняются тепловым вращательным движением молекул. На граничной поверхности пространственное распределение межмолекулярного взаимодействия молекул смещает эффективность такого усреднения в сторону более высоких температур. Отсюда можно полагать, что различие величин s_a на граничной поверхности и s_b в объеме конкретно рассматриваемой жидкости полностью определяется интенсивностью тепловой подвижности молекул. Следовательно, можно полагать, что различие величин s_a и s_b в основном определяется температурой t жидкости. В рамках этого предположения различие величин $s_a(t)$ и $s_b(t)$ можно интерпретировать как различие их “коэффици-

ентов теплового расширения”, а различие величин $n_a(t) \sim \frac{1}{s_a(t)}$ и $n_b(t) \sim \frac{1}{s_b(t)}$ учесть введением поправочного к величине $n_b(t)$ множителя в виде $n_a(t) = n_b(t)(1 - \gamma t)$, где γ — малый, априори не определяемый параметр, равный нулю для сферически-симметричных молекул. Таким образом, используя для величины $n_b(t)$ соотношение $n_b(t) = \left(\frac{\rho(t)N_A}{m}\right)^{\frac{2}{3}}$, поверхностную плотность $n_a(t)$ молекул граничной поверхности A_a можно определить выражением $n_a(t) = \left(\frac{\rho(t)N_A}{m}\right)^{\frac{2}{3}}(1 - \gamma t)$.

Инкремент свободной энергии ξ

Во введении отмечалось, что выбор в качестве системы сравнения по отношению к граничной поверхности жидкости насыщенного пара этой жидкости не совсем корректен. Более логично в качестве такой системы использовать саму объемную жидкость.

В кинетической теории жидкости [15] процесс трансляционного скачка молекулы из одного временного равновесного положения в другое характеризуется как процесс обратимого разрыва межмолекулярных связей молекулы за счет энергии теплового движения. В этой теории вероятность трансляционного скачка молекулы, пропорциональная $\exp(-\varepsilon/kT)$, определяется величиной энергии активации ε , которая трактуется как величина избытка по сравнению со средним значением кинетической энергии молекулы жидкости, необходимого для разрыва ее межмолекулярных связей. При этом энергию активации ε можно рассматривать как разницу свободной энергии трансляционно возбужденного состояния и состояния временного равновесного межмолекулярного взаимодействия молекулы. Если полагать,

что величина инкремента $\xi = \frac{\sigma}{n_a}$ свободной энергии молекулы граничной поверхности жидкости определяется свободной энергией “нереализованных” ее межмолекулярных связей, то вполне логично связать величины ξ и ε соотношением $\xi = \alpha\varepsilon$.

В рамках этих предположений для коэффициента поверхностного натяжения жидкостей можно полагать выполнение выражения $\sigma = n_a\alpha\varepsilon$ или в развернутом виде как:

$$\sigma(t) = \left(\frac{\rho(t)N_A}{m}\right)^{\frac{2}{3}}(1 - \gamma t)\alpha\varepsilon. \quad (2)$$

Энергия активации ε трансляционного скачка молекулы жидкости может быть достаточно на-

дежно определена из температурной зависимости коэффициента самодиффузии D_s молекул, измеряемого в диффузионном эксперименте ядерного магнитного резонанса [16]. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии, получаемая в таком эксперименте, обычно интерпретируется в соответствии с выражением:

$$D_s(T) = D_0 \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где D_0 — коэффициент самодиффузии при бесконечно большой температуре T , R — универсальная газовая постоянная, E — мольная энергия активации. Мольная энергия активации E и энергия активации трансляционного скачка единичной молекулы ε связаны очевидным соотношением $E = \varepsilon N_A$. Численное значение величины E обычно определяется из аппроксимации выражением (3) экспериментально получаемой температурной зависимости $D_s(T)$. Следует специально отметить, что в ряде случаев энергия активации самодиффузии оказывается некоторой функцией температуры. Так, для чистой воды температурная зависимость $D_s(T)$ в интервале температур от 0 до 100°C предполагает изменение энергии активации E в пределах от 20 до 16 кДж/моль. В небольшом интервале температур монотонное изменение энергии активации можно учесть, предполагая зависимость $E(t)$ в виде $E(t) \sim (1 + \beta_E t)$, где β_E — температурный коэффициент, величина которого определяется аппроксимацией температурной зависимости $D_s(T) = D_0 \exp(-E(T)/RT)$. Практика диффузионного эксперимента [16] показывает, что β_E может быть как больше, так и меньше нуля.

В табл. 1 представлены интервальные, соответствующие нашему диффузионному эксперименту, значения температуры t , энергии активации E и величин параметра β_E для ряда жидкостей. Значения коэффициентов самодиффузии этого ряда жидкостей при различных температурах представлены в работе [17].

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Записав выражение (2) в виде:

$$\sigma(t) = \left(\frac{\rho(t)}{m}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \gamma t)}{N_A^{1/3}} \alpha E(t), \quad (4)$$

можно по известным значениям плотности $\rho(t)$ жидкости и величинам энергии активации $E(t)$ трансляционной подвижности молекул проверить применимость этого выражения к аппроксимации температурных зависимостей $\sigma(t)$ коэффициентов поверхностного натяжения ряда молекулярных жидкостей. На рис. 1 показаны результаты такой аппроксимации для жидкостей различных физико-химических свойств. Значения коэффи-

Таблица 1. Величины параметров E , β_E , γ и α для ряда жидкостей

Жидкость	Температура, °C	E , кДж/моль	β_E	γ	α
Вода	0–90	19.54–16.0	–0.0027	0.00195	1/4.45
Циклогексан	30–90	14.14–13.8	–0.00035	0.0038	1/2.8
Бензол	0–100	13.14–13.0	–0.0001	0.0036	1/2.5
Ацетон	0–80	10.27–10.20	–0.00012	0.0029	1/1.95
Глицерин	0–60	52.2–51.6	–0.0002	0.00025	1/5.93
Метанол	0–90	19.13–21.1	0.00113	0.0026	1/6
Этанол	0–90	29.47–30.65	0.00045	0.0023	1/7.1
Толуол	0–90	8.23–7.24	–0.0012	0.0018	1/1.18
Уксусная кислота	20–95	6.58–4.76	–0.0034	0.0012	1/1.92
Хлороформ	10–70	8.74–8.20	–0.00104	0.0025	1/1.6

циентов поверхностного натяжения σ и объемных плотностей ρ при различных температурах жидкостей взяты из справочников [18, 19]. Как видим, соответствие рассчитанных и экспериментально определенных величин коэффициентов поверхностного натяжения рассмотренных жидкостей более чем удовлетворительное. Значения параметров γ и α выражения (4), полученных при аппроксимации, представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры γ и α выражения (4), являясь при аппроксимации подгоночными, имеют вполне определенный физический смысл.

Смысл параметра γ понятен из выражения $n_a(t) = n_b(1 - \gamma t)$, которое было введено в качестве поправки к температурному коэффициенту плотности $n_b(t)$ поверхности A_b жидкости. То, что все представленные в табл. 1 значения γ больше нуля, соответствует общепринятому положению $n_a < n_b$. Среди приведенных значений γ выделяется своей малостью значение $\gamma = 0.00025$ для глицерина, что может рассматриваться как свидетельство почти сферической формы этих молекул. В рамках этой статьи невозможно провести какой-то обобщающий анализ величин параметра γ в попытке связать его величину со структурой граничной поверхности жидкости. Хотя, вполне очевидно, что величина γ связана как со структурными осо-

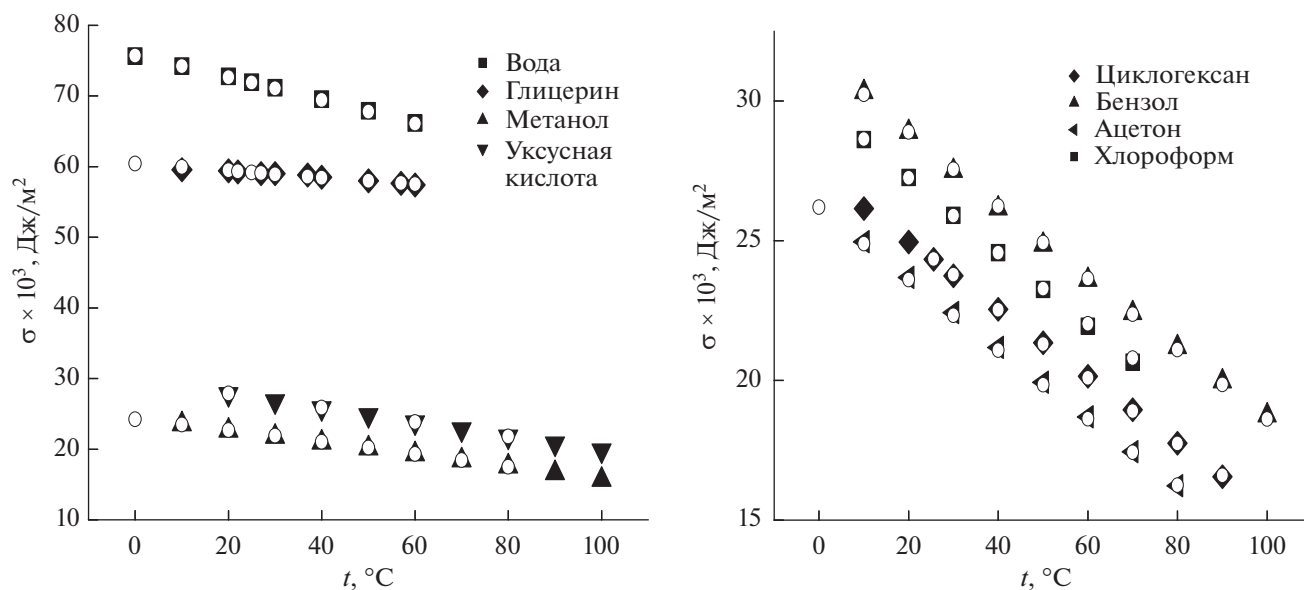


Рис. 1. Температурные зависимости измеренных (сплошные значки) и рассчитанных по выражению (4) (прозрачные значки) коэффициентов поверхностного натяжения ряда жидкостей.

бенностями молекул жидкости, так и с особенностями их межмолекулярного взаимодействия.

Более конкретные замечания можно высказать относительно величин параметра α , представленного в табл. 1 в виде отношения $\frac{1}{z}$.

Из выражения (4) следует, что избыток свободной энергии $\xi = \alpha \epsilon = \alpha \frac{E(t)}{N_A}$ поверхностных

молекул жидкости определяется как доля α избытка ϵ свободной энергии молекулы в ее трансляционном скачке. Если полагать z_b , как число разорванных в трансляционном скачке молекулы межмолекулярных связей, а z_a — число межмолекулярных связей молекулы на граничной поверхности жидкости, то разность $z_b - z_a$ есть число не реализованных межмолекулярных связей поверхностных молекул. Отсюда для величины α выражения (4) получаем соотношение

$\alpha = \frac{z_b - z_a}{z_b}$. Используя это соотношение и полагая

z_b равным координационному числу молекул в объеме жидкости, из полученных значений параметра α можно сделать оценку величин $z_a = z_b(1 - \alpha)$.

Так, принимая для молекул воды в ее объеме $z_b = 4$ и используя определенное нами значение $\alpha = 1/4.45$ для молекул поверхности воды, округляя до целочисленного значения, получаем $z_a = 3$. Если учесть пространственную тетраэдрическую ориентацию возможных водородных связей молекулы воды, можно полагать, что поверхностные молекулы воды, в отличие от молекул в ее объеме, имеют одну не реализованную водородную связь.

Аналогично, если для молекул глицерина полагать $z_b = 3$, что обусловлено тремя ОН-группами, то при определенной для поверхности глицерина $\alpha = 1/5.93$ получаем $z_a = 2.5$. Это позволяет предполагать, что молекулы глицерина на свободной поверхности имеют две полные межмолекулярные связи и одну лабильную.

Для таких жидкостей, как циклогексан, бензол, ацетон, уксусная кислота и хлороформ параметр $\alpha \approx 0.5$ и, следовательно, $z_a \approx \frac{1}{2} z_b$. Отсюда избыток свободной энергии молекул на поверхности этих жидкостей составляет практически половину энергии межмолекулярных связей молекул в их объеме. Это можно рассматривать как аргумент в пользу существующей простой трактовки ($\sigma \sim z_a/z_b \approx 0.5$) причины поверхностного натяжения. Однако в противовес такой упрощенной трактовке следует отметить, что для метанола и этанола определенные нами значения α малы и равны 0.167 и 0.141 соответственно. Такие значения α позволяют по-

лагать, что энергия взаимодействия молекул поверхности метанола и этанола мало отличается от энергии межмолекулярного взаимодействия в их объеме, а $z_a \approx z_b$. Напротив, для поверхности толуола определенная нами величина $\alpha = 0.847$ довольно велика. Следовательно, избыток свободной энергии поверхностных молекул $\xi \approx 0.85\epsilon$ практически сравним по величине с энергией межмолекулярных взаимодействий молекул в объеме.

Для интерпретации этих нетривиальных результатов следует учесть, что молекулы метанола, этанола и толуола имеют структурные элементы с различной природой взаимодействия. По-видимому, эти особенности строения молекул и обуславливают особенности поверхности этих жидкостей. Здесь следует иметь в виду, что экспериментальное определение координационных чисел z_b для жидкостей не простая задача, а получаемые значения координационных чисел часто имеют предположительный характер [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемая нами модификация известного правила Стефана в виде

$$\sigma(t) = \left(\frac{\rho(t)}{m} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(1 - \gamma t)}{N_A^{1/3}} \alpha E(t), \text{ где } \alpha = \frac{z_b - z_a}{z_b},$$

позволяет не только качественно, но и количественно интерпретировать экспериментально получаемые коэффициенты поверхностного натяжения молекулярных жидкостей и их температурные зависимости. Более того, в результате анализа температурных зависимостей $\sigma(t)$ можно высказывать суждения о молекулярной структуре поверхности жидкости. Наличие совершенных методик ядерного магнитного резонанса исследования процессов самодиффузии компонентов молекулярных систем позволяет надеяться, что предлагаемая формулировка правила Стефана может быть применена не только к чистым жидкостям, но и к растворам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках выданного Казанскому федеральному университету государственного задания в сфере научной деятельности FZSM-2023-0016.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalova J., Mareš R. Temperature dependence of the surface tension of water, including the supercooled region // International Journal of Thermophysics. 2022. V. 43. № 10. P. 154.
<https://doi.org/10.1007/s10765-022-03077-y>

2. *Uddin M.S., Gosha R.C., Bhuiyan G.M.* Investigation of surface tension, viscosity and diffusion coefficients for liquid simple metals // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 499. P. 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.014>
3. *Nikoofard H., Kalantar Z. et al.* Calculation of self-diffusion coefficient and surface tension of liquid alkali metals using square-well fluid // *Fluid Phase Equilibria*. 2019. V. 487. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.01.007>
4. *Cachadina I., Hernandez A., Mulero A.* Surface tension of esters. Temperature dependence of the influence parameter in density gradient theory with Peng–Robinson equation of state // *Case Studies in Thermal Engineering*. 2022. V. 36. P. 102193. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102193>
5. *Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Elimination of wetting study flaws in unsaturated vapors based on Laplace fit parameters // *Surface Innovations*. 2022. V. 10. № 1. P. 21–24. <https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00012>
6. *Введенский О.Г., Мукотов А.П., Каширин Н.В., Севрюгин В.А.* Способ определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости // Патент на изобретение № 2711148. 2020.
7. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Изд. дом: Интеллект, 2008.
8. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
9. *Сумм Б.Д.* Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1999. Т. 40. № 6. С. 400–405.
10. *Vavrch I.* Stefan’s rule as a consequence of cohesive forces // *Colloids and Surfaces*. 1985. V. 15. P. 57–62. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80055-X](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80055-X)
11. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004.
12. *Lu H.M., Jiang Q.* Surface tension and its temperature coefficient for liquid metals // *J. Phys. Chem.* 2005. V. 109. № 32. P. 15463–15468. <https://doi.org/10.1021/jp0516341>
13. *Kou H., Li W., Zhang X., Xu N. et al.* Temperature-dependent coefficient of surface tension prediction model without arbitrary parameters // *Fluid Phase Equilibria*. 2018. V. 484. P. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.11.024>
14. *Гиббс Д.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
16. *Скирда В.Д.* Развитие градиентного ЯМР в исследованиях структуры и динамики сложных молекулярных систем / Скирда В.Д. и др. Альметьевск, 2021.
17. *Севрюгин В.А., Скирда В.Д.* Вязкость молекулярных ньютоновских жидкостей // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 4. С. 456–465. <https://doi.org/10.31857/S002329122104011X>
18. *Бобылёв В.Н.* Физические свойства наиболее известных химических веществ. М.: РХТУ, 2004.
19. *Краткий справочник физико-химических величин*. изд. 8 / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983.
20. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. 256 с.