

УДК 541.18

## ЭМПИРИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ СО СКОРОСТЬЮ ЗВУКА И ПОСТОЯННОЙ ПЛАНКА

Б. Д. Сумм

(кафедра коллоидной химии; e-mail: summ@colloid.chem.msu.ru)

**На основе анализа размерностей получены уравнения, связывающие поверхностное натяжение чистых (однокомпонентных) жидкостей: а) со скоростью звука в жидкости и автоадсорбцией (удельным уплотнением вещества в поверхностном слое); б) с атомным объемом и постоянной Планка  $h$ .**

В физической и коллоидной химии широко применяются приближенные уравнения, связывающие поверхностное натяжение жидкостей с другими физическими свойствами – теплотой испарения, плотностью, молярным объемом, диэлектрической проницаемостью и некоторыми другими [1–3]. Эти соотношения были установлены на основе упрощенных моделей поверхностного слоя жидкости или эмпирически – на основе экспериментальных результатов. Несмотря на отсутствие строгого теоретического обоснования эти корреляции сыграли важную роль в развитии теории поверхностных явлений и успешно используются для приближенных оценок термодинамических параметров поверхности жидкостей.

В данном сообщении предлагаются эмпирические корреляции поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) жидких металлов со скоростью распространения звука в жидкости ( $v_s$ ) и с постоянной Планка ( $h$ ).

Возможность корреляции  $\sigma = f(v_s)$  следует из анализа размерностей термодинамических параметров поверхности раздела фаз в однокомпонентных системах – поверхностного натяжения  $\sigma$  и поверхностного уплотнения вещества (автоадсорбция)  $\Gamma_A$ . В теории Гиббса автоадсорбция представляет удельный (на единицу площади) избыток массы поверхностного слоя по сравнению с объемом жидкости; величина  $\mu\Gamma_A$  ( $\mu$  – химический потенциал) характеризует ту часть работы образования поверхности, которая затрачивается на изменение плотности вещества. Связь между параметрами  $\sigma$  и  $\Gamma_A$  определяет уравнение Гиббса  $\Gamma_A = -(d\sigma/d\mu)$  [4].

Сопоставим размерности поверхностного натяжения  $\sigma$  и автоадсорбции  $\Gamma_A$ . Размерность натяжения [Д ж/м<sup>2</sup>]. Поскольку [Д ж] = [кг·м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>], [Д ж/м<sup>2</sup>] = [кг/с<sup>2</sup>]. Физический смысл этой формы размерности поверхностного натяжения («массовое ускорение») заслуживает отдельного рассмотрения. Размерность автоадсорбции  $\Gamma_A$  [кг/м<sup>2</sup>]. Таким образом, отношение  $\sigma/\Gamma_A$  имеет размерность квадрата скорости [м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>]. Можно поэтому предположить, что с точностью до безразмерных коэффициентов связь  $\sigma = f(\Gamma_A)$  описывает уравнение

$$\sigma = \Gamma_A \cdot v^2. \quad (1)$$

Чтобы выяснить, какому процессу соответствует скорость  $v$ , проведем расчеты этой скорости по уравнению (1).

Наиболее удобны для этого жидкие металлы. Как и сжиженные инертные газы, металлические расплавы относятся к простым жидкостям, теория которых разработана наиболее полно (см., например, [5]). Вместе с тем, их поверхностные свойства изучены весьма детально [6].

Основная трудность расчетов по уравнению (1) заключается в отсутствии прямых сведений о величине автоадсорбции  $\Gamma_A$ . Воспользуемся приближенным соотношением

$$\Gamma_A = (\rho_s - \rho) \cdot \delta, \quad (2)$$

где  $\rho_s$  – плотность вещества в поверхностном слое жидкости,  $\rho$  – «объемная» плотность жидкости,  $\delta$  – толщина поверхностного слоя (порядка нескольких атомных диаметров  $d$ ) [1].

Для расчета автоадсорбции нужны сведения о величинах  $\rho_s$  и  $\delta$ . Методами высокого разрешения установлено, что вблизи температуры плавления  $T_m$  поверхностные слои ртути, галлия, предельных углеводородов (начиная с C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) и некоторых других веществ имеют квазикристаллическую двумерную структуру [7, 8]. Поэтому за плотность поверхностного слоя  $\rho_s$  можно принять плотность твердой фазы данного вещества. Твердообразное состояние поверхностного слоя жидких металлов подтверждает также линейная связь между поверхностным натяжением  $\sigma_m$  (вблизи точки плавления) и теплотой плавления  $Q_m$  [3, 9]

$$\sigma_m = Q_m \cdot \rho \cdot \delta. \quad (3)$$

Это соотношение позволяет рассчитать толщину поверхностного слоя  $\delta$ . Для щелочных металлов  $\delta \approx 4d$ , для других жидких металлов  $\delta \approx 2d$ ,  $d = (6V_a/\pi)^{1/3}$ ,  $V_a$  – атомный объем.

В рамках твердофазной модели поверхностного слоя уравнение (2) принимает доступную для расчетов автоадсорбции форму:

$$\Gamma_A = \rho \cdot (\Delta V/V) \cdot \delta, \quad (4)$$

Таблица 1

Сопоставление скоростей  $v$  (расчет по уравнению 1) со скоростью звука  $v_s$  и автоадсорбции  $\Gamma_A$  (расчет по уравнению 2) с предельной адсорбцией  $\Gamma_m$  для жидких металлов

Металл	$\sigma_m$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Gamma_A \cdot 10^9$ , кг/м <sup>2</sup>	$\Gamma_m \cdot 10^9$ , кг/м <sup>2</sup>	$\varepsilon = \Gamma_A / \Gamma_m$	$v$ , м/с	$v_s$ , м/с	$v/v_s$
Na	198	42	1060	0,04	2180	1650	0,82
K	109	46	1170	0,04	1540	1850	0,83
Rb	87	87	2220	0,04	1030	1260	0,82
Cs	73	120	2940	0,04	780	967	0,81
Cu	1370	210	3300	0,06	2550	3460	0,79
Ag	907	296	4460	0,07	1750	2800	0,62
Zn	767	289	2840	0,10	1630	2770	0,59
Cd	560	152	3870	0,04	1920	2220	0,87
Hg	465	348	6320	0,05	1150	1450	0,79
Al	915	111	1100	0,10	2870	4700	0,61
Ga	706	139	2610	0,05	2250	2800	0,80
In	560	139	3350	0,04	2010	2260	0,89
Tl	465	291	5810	0,05	1260	1620	0,78
Sn	540	128	3030	0,04	2050	2380	0,86
Pb	440	306	5670	0,05	1200	1830	0,66
Bi	372	261	5160	0,05	1200	1650	0,72

где  $\Delta V/V$  – относительное изменение объема при затвердевании.

Таким образом, уравнения (1)–(4) позволяют рассчитать значения автоадсорбции  $\Gamma_A$  и скорости  $v$  на основе справочных данных [10]. Результаты расчетов показывают, что для всех представленных в табл. 1 металлов скорость  $v$  весьма близка к скорости звука  $v_s$  в жидком металле. Для 13 металлов отношение  $v/v_s \approx 0,8–0,9$ , для остальных оно находится в интервале 0,6–0,7. Такое близкое соответствие скоростей  $v$  и  $v_s$  позволяет заключить, что в уравнение (2) входит именно скорость звука в жидкости  $v_s$  и поэтому оно может быть записано в форме

$$\sigma_m = \Gamma_A \cdot v_s^2 \quad (5)$$

Таким образом, автоадсорбцию можно рассчитать двумя способами: по приближенному соотношению (2) и по уравнению (5). Представляет интерес сопоставление автоадсорбции с предельной адсорбцией  $\Gamma_m = z \cdot \Gamma_m^*$ :

$$\Gamma_m^* = 1/(q_0 \cdot N_A), \quad (6)$$

где  $q_0 = \pi r^2$  – атомная площадь,  $r = d/2$  – атомный радиус,  $N_A$  – число Авогадро,  $z$  – число монослоев в твердообразном поверхностном слое. Выше отмечалось, что для щелочных металлов  $z = 4$ , для других расплавов  $z = 2$ .

Проведенные расчеты показывают (табл. 1), что отношение  $\varepsilon = \Gamma_A / \Gamma_m$  составляет для жидких металлов

несколько процентов, т.е. оно близко к относительному изменению объема  $\Delta V/V$  при затвердевании. С этих позиций уплотнение вещества в поверхностном слое жидкости приобретает ясный физический смысл – оно происходит вследствие частичного затвердевания вещества в поверхностном слое. Приведенные оценки  $\varepsilon = \Gamma_A / \Gamma_m$  показывают, что доля твердообразной фазы в поверхностном слое при температуре плавления мала ( $\varepsilon \ll 1$ ). Однако она достаточна для обеспечения механических свойств поверхностного слоя (натяжение, высокая эластичность) при условии, что твердообразная фаза распределена в виде сетки, состоящей из наноразмерных «волокон» [11].

Анализ размерностей параметров поверхностного слоя позволяет установить еще одну корреляцию поверхностного натяжения. В теории поверхностных явлений успешно используется парахор  $P = \sigma \cdot V_m$ , где  $V_m = M/\rho$  – мольный объем жидкости,  $M$  – молярная масса. Для близких по природе веществ парахоры примерно одинаковы. Например, у щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) вблизи температуры плавления  $P = 0,51; 0,47; 0,49; 0,485$  и  $0,51$  мДж·см/моль. Такое совпадение парахоров позволяет предположить, что они связаны с некоторой константой, не зависящей от природы жидкости. Для нахождения такой константы перейдем к атомному парахору  $B = \sigma \cdot V_m / N_A$  (размерность  $B$  [Дж·см]). К числу термодинамических параметров поверхности относится скорость звука

Таблица 2

Корреляция параметра  $C = \sigma_m \cdot V_m / v_s \cdot N_A$  с постоянной Планка  $h$  для жидких металлов ( $n$  – номер ряда)

Металл	$n$	$C \cdot 10^{34}$ , Дж·с	$C/nh$
Li	2	18,9	1,43
Na	3	29,4	1,47
K	4	44,3	1,67
Rb	6	63,6	1,60
Cs	8	86,6	1,64
Cu	5	46,6	1,40
Ag	7	56,4	1,21
Zn	5	42,2	1,28
Cd	7	54,9	1,18
Hg	9	78,9	1,32
Al	3	32,5	1,63
Ga	5	47,8	1,44
In	7	64,5	1,39
Tl	9	82,5	1,38
Sn	7	57,8	1,24
Pb	9	73,1	1,23
Sb	7	51,8	1,11
Bi	9	80,0	1,34
Te	7	68,7	1,49

в жидкости  $v_s$ . Отношение  $C = B/v_s$  имеет размерность [Дж·с] такую же, как постоянная Планка  $h$ , поэтому можно предположить наличие корреляции  $\sigma = f(h)$ . Для проверки этой возможности были проведены расчеты параметра

$$C = \frac{\sigma_m \cdot V_m}{v_s \cdot N_A} \quad (7)$$

для жидких металлов (вблизи точки плавления  $T_m$ ). Необходимые сведения о поверхностном натяжении, скорости звука и других параметрах взяты из справочников [10, 12]. Расчетные значения сопоставляли с постоян-

ной Планка  $h$  (табл. 2) с учетом номера ряда  $n$ , занимаемого металлом в Периодической системе элементов.

В табл. 2 показано, что для 19 жидких металлов отношение  $C/nh$  находится в интервале 1,1–1,7. Это позволяет заключить, что корреляция между поверхностным натяжением и постоянной Планка действительно существует и она может быть представлена в форме:

$$\frac{\sigma_m \cdot V_m}{v_s \cdot N_A} = \beta \cdot n \cdot h, \quad (8)$$

где  $\beta$  – поправочный коэффициент.

На рисунке показано, что для металлов, находящихся в одной группе Периодической системы, хорошо выполняется линейная связь  $C = f(n)$ . Отсюда следует, что поправочный коэффициент  $\beta$  в уравнении (8) определяется номером группы. Для щелочных металлов среднее значение  $\bar{\beta} = 1,56$ ; для подгруппы  $\Pi_6$  (Zn, Cd, Hg)  $\bar{\beta} = 1,25$ ; для подгруппы  $\Pi_6$  (Al, Ga, In, Tl)  $\bar{\beta} = 1,46$ ; для подгруппы  $IV_6$  (Sn, Pb)  $\bar{\beta} = 1,83$ ; для подгруппы  $V_6$  (Sb, Bi)  $\bar{\beta} = 1,22$ . Таким образом, средние значения коэффициентов  $\bar{\beta}$  находятся в интервале 1,22–1,56.

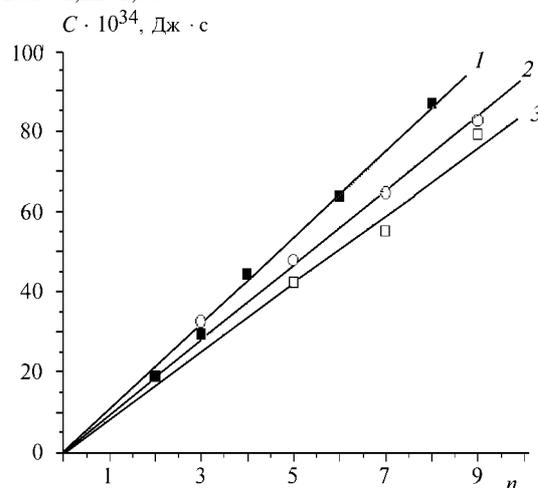


Рис. 1. Зависимость параметра  $C = \sigma_m \cdot V_m / v_s \cdot N_A$  (см. уравнение 7) от номера ряда металла  $n$  в Периодической системе: 1 – щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs); 2 – Zn, Cd, Hg; 3 – Al, Ga, In, Tl

Работа выполнена при поддержке гранта 00-15-97428 «Ведущие научные школы РФ».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенченко В.К. Поверхностные свойства металлов и сплавов. М., 1957.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979
- Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 400.
- Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М., 1982.
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975.
- Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М., 1994.
- Wu X.Z., Ocko B.M., Sirota E.V. et al. // Science. 1993. **261**. P. 1018.
- Regan M.J., Kawamoto E.H., Lee L. et al. // Phys.Rev.Lett. 1995. **75**. P. 2498.
- Сумм Б.Д. // Неорганич. материалы. 1995. **31**. С. 284.
- Физические величины. Справочник: Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.
- Сумм Б.Д. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 59
- Субботин В.И., Арнольдов М.Н, Ивановский М.Н. и др. Литий. М., 1993.

Поступила в редакцию 10.12.01