

УДК 532.61:544.72

О КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ПАР

В. М. Самсонов, М. В. Самсонов

Тверской государственной университет
кафедра теоретической физики

В рамках феноменологического подхода получено соотношение, связывающее локальную плотность в переходном слое жидкость-пар с разностью между нормальной и тангенциальной компонентами тензора давлений. С использованием этой взаимосвязи и квазигидростатической формулы Баккера поверхностное натяжение границы раздела жидкость-пар выражено через интегральные отклонения локальной плотности от значений, отвечающих объемным фазам, т.е. через автоадсорбцию на граничной поверхности. На основе развитой теории проведены оценки автоадсорбции на граничной поверхности для органической жидкости и воды, а также производной от поверхностного натяжения по давлению. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с соответствующими экспериментальными данными, полученными в 70-х гг. В.Н. Хабаровым, А.И. Русановым и Н.Н. Кочуровой.

Ключевые слова: квазигидростатика, граничный слой жидкости, граничная поверхность, тензор давлений, локальная плотность, формула Баккера, автоадсорбция, зависимость поверхностного натяжения от давления

1. Введение. Одна из оборотных сторон развития нанотехнологии связана с тем, что в тени остался ряд важных, но традиционных направлений физики и химии межфазных явлений. Если отмеченная тенденция будет усугубляться, то, в конечном счете, это окажет негативное влияние на саму нанофизику. Одному из важных направлений классической физико-химии поверхностей отвечает квазигидростатическому подходу к определению поверхностного натяжения. Само название свидетельствует о том, что речь идет о не вполне законном распространении методов гидростатики на граничные слои жидкостей, толщина которых отвечает, по порядку величины, 10-100 эффективным атомным диаметрам. Появление данного подхода связано с именами Я. Ван-дер-Ваальса и, в большей степени, Г. Баккера, который предложил известную и широко применяющуюся формулу [1, 2]:

$$\gamma = \int_0^{l_p} (P_N - P_\tau(Z)) dZ . \quad (1)$$

Формула Баккера (1) рассматривается в качестве основного определения поверхностного натяжения жидкости в монографиях [3, 4], в нашем учебном пособии [5] и в целом ряде других публикаций частично отмеченных ниже. В соотношении (1), относящемся к плоской границе раздела, P_N – нормальная к поверхности компонента тензора давлений, $P_\tau(Z)$ – его тангенциальная компонента, зависящая от «вертикальной», т.е. нормальной к границе раздела координаты Z , l_p – толщина переходного слоя, определенная по анизотропии тензора давлений (см. рис. 1). Если начало координат перенести из точки O на геометрическую разделяющую поверхность, расположенную в пределах физической границы раздела, то формулу Баккера (1) можно переписать в виде:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (P_N - P_\tau(z)) dz. \quad (2)$$

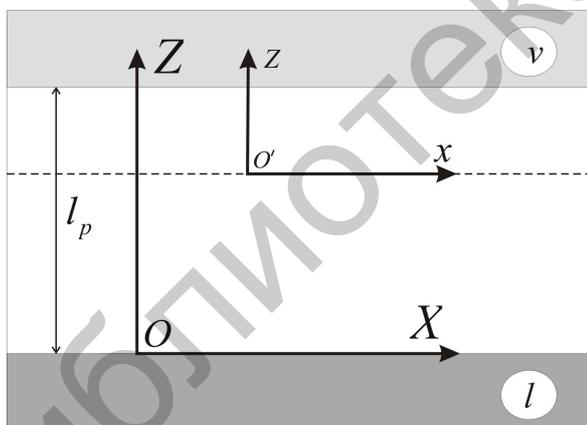


Рис. 1. Схематичное изображение переходного слоя жидкость-пар

Таким образом, в дальнейшем предполагается, что начало координат (точка O') располагается на разделяющей поверхности, а ось z направлена в сторону фазы, представленной насыщенным паром (рис. 1).

Несмотря на отмеченные выше методологические трудности, формула (2) оказалась исключительно популярной среди исследователей. Можно особо отметить ее применение для интерпретации расклинивающего давления [6, 7], а также для расчетов поверхностного натяжения жидкостей с использованием статистической термодинамики [4, 8–11]. Аналог формулы (2) для криволинейной границы раздела также широко применяется при рассмотрении поверхностного натяжения капель, включая работы по их компьютерному моделированию:

$$\gamma = -\frac{1}{R^2} \int_{R_\alpha}^R (P_\alpha - P_\tau) r^2 dr + \frac{1}{R^2} \int_R^{R_\beta} (P_\beta - P_\tau) r^2 dr \quad (3)$$

Здесь P_α – фазовое давление в фазе α , например в капле; P_β – давление в фазе β ; R – радиус выбранной разделяющей поверхности (радиусы R_α и R_β ограничивают переходный слой между фазами α и β). В частности, формула (3) использовалась для обработки молекулярно-динамических результатов [12–14], которые отражают результаты первых, но серьезных молекулярно-динамических исследований нанокapель (на работу [14] ссылаются, в частности, авторы известной монографии [15], посвященной компьютерному моделированию жидкостей). Отмечая интересный замысел работ [12–14] и результаты, представляющие интерес даже с позиций сегодняшнего дня, мы, тем не менее, полагаем, что нахождение нормальной и тангенциальной компонент тензора давлений в объектах, содержащих порядка 100 молекул, не является вполне корректным. По этой причине, в нашей работе [16] мы исходили из термодинамического подхода к нахождению энергетического поверхностного натяжения, определяемого как работа образования малого объекта в расчете на единицу площади выбранной разделяющей поверхности (сам термин «энергетическое поверхностное натяжение» был введен в рассмотрение А.И. Русановым [17]). Вместе с тем, как это ни странно, даже для нанокapель формула Баккера (3) дает вполне разумные результаты.

Казалось бы, феноменологические основы квазигидростатического подхода давно уже полностью разработаны. Однако менее 10 лет назад А.И. Русановым, А.К. Щекиным и В.Б. Варшавским была опубликована интересная и необычная, на наш взгляд, работа [18], связанная с дальнейшим развитием квазигидростатики.

В данной публикации разность компонент тензора давлений, фигурирующая в формуле (2), выражена через локальную плотность $\rho(z)$ в плоском переходном слое жидкость-пар. Важность исследований в этом направлении может быть обоснована следующими соображениями. К настоящему времени имеется ряд экспериментальных методов, позволяющих исследовать структуру и состав граничных слоев твердых тел. К этим методам относятся рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, масс-спектрометрия вторично рассеянных ионов низкой энергии. В то же время, методы экспериментального определения локальной плотности в граничных слоях жидкостей и, тем более, во всем переходном слое жидкость-пар практически отсутствуют. Это делает особенно актуальным развитие теоретических подходов и выбор тех моделей,

которые приводят к адекватным результатам для интегральных поверхностных характеристик, непосредственно связанных с локальными характеристиками граничного слоя. Важность таких исследований обуславливается в частности тем, что граничные слои твердых тел должны в той или иной степени наследовать структуру граничных слоев своих прекурсоров, т.е. расплавов, при затвердевании которых образуются как аморфные, так и кристаллические твердые тела.

2. О взаимосвязи между локальной плотностью и тензором давлений в граничном слое жидкости. В рассматриваемой нами квазигидростатической теории принципиальная роль отводится понятию граничной поверхности. Исходное определение граничной поверхности [3] отвечает случаю, когда можно выделить достаточно четкую геометрическую поверхность, разграничивающую поверхностные слои двух контактирующих фаз. Иными словами, граничная поверхность разделяет те части переходного слоя, которые по своей структуре и локальным характеристикам соответствуют одной из контактирующих объемных фаз. Согласно [3], «если хотя бы одна из фаз содержит компоненты, нерастворимые в другой фазе, то всегда можно найти достаточно четкую границу, разделяющую друг от друга поверхностные части соседних фаз». Однако, согласно А.И. Русанову [19] (см. также [20]), понятие граничной поверхности можно ввести и применительно к границе раздела жидкость-пар, если под такой поверхностью понимать разделяющую поверхность, отвечающую точке перегиба на непрерывном профиле локальной плотности. Действительно, как отмечается в [21], точка перегиба z_0 непрерывной функции $f(z)$ одной переменной z определяется как значение аргумента, при котором вторая производная равна нулю, а третья не равна нулю. В точке перегиба выпуклость («выпуклость вверх») переходит в вогнутость («выпуклость вниз»). Очевидно, такая точка всегда должна существовать на непрерывном профиле плотности $\rho(z)$. Тогда, независимо от того, имеется ли разрыв плотности на граничной поверхности ($z = z_0$) или же данное значение координаты отвечает точке перегиба, областям $z > z_0$ и $z < z_0$ будет соответствовать непрерывная функция $\rho(z)$.

Однако помимо модели непрерывного профиля плотности в переходном слое жидкость-пар (рис. 2, а), возможна еще одна ситуация: локальная плотность непрерывно изменяется в переходных слоях жидкости и пара, но, тем не менее, имеет место разрыв профиля плотности, который и будет отвечать граничной поверхности (рис. 2, б). Очевидно, положение граничной поверхности будет отвечать

«наружному» монослою атомов жидкой фазы, который достаточно четко дифференцируется, и над которым находится фаза пара. Иными словами, граничная поверхность представляет собой такую разделяющую поверхность, которая наиболее адекватно отделяет граничный слой жидкости от граничного слоя пара. Введение в рассмотрение такой поверхности позволяет наиболее корректно разложить локальную плотность или другую локальную величину в ряд по степеням z . Очевидно, предлагаемый ниже подход будет более адекватным при низких температурах, т.е. при температурах много меньших критической, если более адекватной является модель, представленная на рис. 2, б.

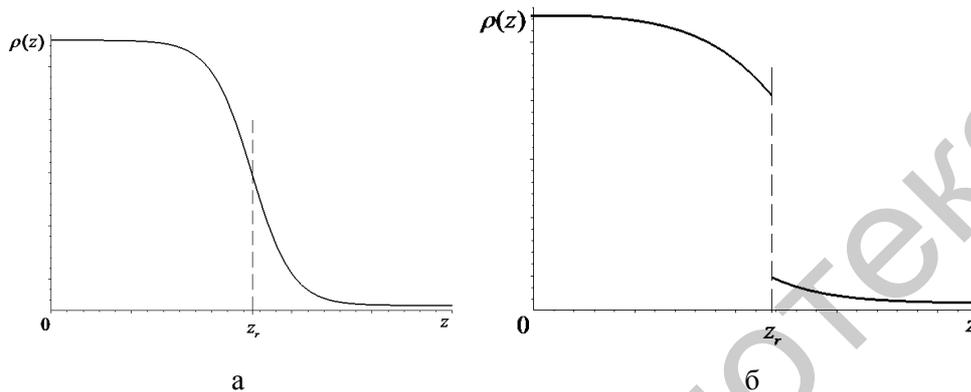


Рис. 2. Два возможных типа профиля плотности в ограниченном слое жидкость-пар: а – непрерывный профиль, б – профиль плотности с разрывом на граничной поверхности

При заданной температуре значение локальной плотности $\rho(z)$ будет однозначно определяться величинами компонент P_N и $P_\tau(z)$ тензора давлений, а также плотностью ρ соответствующей объемной фазы

$$\rho(z) = f(\rho, P_N, P_\tau(z)). \quad (4)$$

В соответствии с отмеченным выше, «под граничной поверхностью» ($z < 0$) ρ следует интерпретировать как плотность жидкости ρ_l , а «над граничной поверхностью» ($z > 0$) – как плотность пара ρ_v . Соотношение (4), в свою очередь, можно рассматривать как общую форму записи локального уравнения состояния граничного слоя, вид которого, однако, неизвестен. При $T = const$ неизвестной переменной в правой части (3) является только тангенциальная компонента $P_\tau(z)$ тензора давлений.

Пусть в пределах физической границы раздела (под или над граничной поверхностью) выбран элементарный слой толщины Δz .

Учитывая, что при данном z локальная плотность может изменяться только вследствие варьирования тензора давлений $\hat{P}(z)$, разложим $\rho(z)$ в ряд по степеням разности $(\hat{P} - \hat{P}^{(0)})$, где $\hat{P}^{(0)}$ – шаровой тензор, отвечающий гидростатическому давлению в каждой из однородных объемных фаз. Имеем:

$$\rho(z) = \rho(z, [\hat{P}^{(0)}]) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[\frac{\partial}{\partial \hat{P}} : (\hat{P} - \hat{P}^{(0)}) \right]^{(k)} \rho(z, [\hat{P}^{(0)}]) = \rho(z, [\hat{P}^{(0)}]) + \frac{\partial \rho(z, [\hat{P}^{(0)}])}{\partial P_{11}} (P_{11} - P_{11}^{(0)}) + \frac{\partial \rho(z, [\hat{P}^{(0)}])}{\partial P_{22}} (P_{22} - P_{22}^{(0)}) + \frac{\partial \rho(z, [\hat{P}^{(0)}])}{\partial P_{33}} (P_{33} - P_{33}^{(0)}) + \dots \quad (5)$$

где $\rho(z, [\hat{P}^{(0)}])$ – значение локальной плотности при условии, что $\hat{P} = \hat{P}^{(0)}$, т.е. при условии, что рассматриваемый элементарный слой приведен к фазовому давлению $p = (1/3) Sp \hat{P}^{(0)}$. Очевидно,

$$\rho(z, [\hat{P}^{(0)}]) = \begin{cases} \rho_l, & z < 0. \\ \rho_v, & z > 0. \end{cases}$$

Все производные в (5) берутся при условии, что $\hat{P} = \hat{P}^{(0)}$. Отметим также, что в (5) мы использовали обычное операторное представление разложения непрерывной функции нескольких переменных в степенной ряд [22]. Однако поскольку в качестве аргумента выступает тензор второго ранга, то под знаком суммы фигурирует двоеточие, отвечающее свертке по обеим парам индексов. В дальнейшем предполагается, что $P_{11} = P_{xx}$ и $P_{22} = P_{yy}$ отвечают тангенциальной компоненте тензора давлений $P_{\tau}(z)$, а $P_{33} = P_{zz}$ – нормальной компоненте P_N . В силу изотропности поверхности, $P_{11} = P_{22} = P_{\tau}(z)$, а из условия равновесия переходного слоя следует, что P_N не зависит от z . Соответственно, $P_{33} - P_{33}^{(0)} \equiv 0$. Мы учли также, что для рассматриваемой границы раздела $P_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Выясним далее смысл фигурирующих в разложении (4) частных производных, которые берутся при условии $\hat{P} = \hat{P}^{(0)}$. Мы исходим из того, что состояние локального элементарного объема, отвечающее всестороннему сжатию при фазовом давлении $p = (1/3) Sp \hat{P}^{(0)} = P_{xx}^{(0)} = P_{yy}^{(0)}$ может соответствовать только двум состояниям, отвечающим контактирующим объемным фазам, т.е. жидкости и насыщенному пару. Тогда

$$\frac{\partial^m \rho(z, [\bar{P}^{(0)}])}{\partial P_{ii}^m} = \begin{cases} \frac{\partial^m \rho_l}{\partial P_{ii}^{(0)m}}, z < 0. \\ \frac{\partial^m \rho_v}{\partial P_{ii}^{(0)m}}, z > 0. \end{cases}$$

Следовательно, коэффициенты разложения равны производным от плотности соответствующей однородной объемной фазы по давлению. Очевидно, на граничной поверхности, т.е. при $z = 0$ рассматриваемые производные будут иметь разрыв.

Учитывая условие равновесия $P_{33} = P_{33}^{(0)}$, имеем:

$$\rho(z) = \rho + \frac{\partial \rho}{\partial P_{11}^{(0)}} (P_{11} - P_{11}^{(0)}) + \frac{\partial \rho}{\partial P_{22}^{(0)}} (P_{22} - P_{22}^{(0)}) + r_1 (\Delta \bar{P}), \quad (6)$$

где $r_1 = \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[\frac{\partial}{\partial P_{ii}^{(0)}} (P_{ii} - P_{ii}^{(0)}) \right]^{(k)}$ – остаточный член ряда ($i=1,2$).

С учетом трех членов разложения, ряд (6) переписывается в виде:

$$\rho(z) = \rho + 2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T [P_T(z) - P_N].$$

Вводя в рассмотрение изотермическую сжимаемость $\beta = \rho^{-1} (\partial \rho / \partial p)_T$, получим следующую взаимосвязь между $\Delta p = P_T(z) - P_N$ и $\Delta \rho = \rho(z) - \rho$:

$$\Delta p = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\Delta \rho}{\rho}. \quad (7)$$

Формулу (7) можно переписать в виде:

$$P_N - P_T(z) = \frac{1}{2\beta\rho} [\rho - \rho(z)]. \quad (8)$$

Для оценки последующих слагаемых в разложении (6) и, соответственно, остаточного члена ряда r_1 учтем эмпирически установленную закономерность, в соответствии с которой коэффициент изотермической сжимаемости жидкости очень слабо зависит от давления, по крайней мере, до давлений порядка 10^8 Па. Так, согласно [23], для ртути при комнатной температуре $\beta = 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ как в интервале давлений от 10^5 Па до $500 \cdot 10^5$ Па, так и в интервале от $500 \cdot 10^5$ Па до $1000 \cdot 10^5$ Па. Воде при 20°C и давлениях в интервале от

10^5 Па до $100 \cdot 10^5$ Па отвечает $\bar{\beta} = 46.8 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, а при $p = (100 \div 200)10^5$ Па $\bar{\beta} = 44.2 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹.

Соответственно, при оценке высших членов в разложении (6) мы будем исходить из допущения, что изотермическая сжимаемость β не зависят от давления p . Соответственно, разложение (6) можно переписать в виде:

$$\rho(z) = \rho + (2/1!) \rho \beta \Delta p + (4/2!) \rho \beta^2 (\Delta p)^2 + (8/3!) \rho \beta^3 (\Delta p)^3 + (16/4!) \rho \beta^4 (\Delta p)^4 + \dots \quad (9)$$

где числители числовых коэффициентов представлены суммой соответствующих биномиальных коэффициентов. Замечая далее, что $p_0 = \beta^{-1}$ представляет собой некоторое характерное давление, введем в рассмотрение приведенную разность $\xi = \Delta p / p_0$ между тангенциальной и нормальной компонентами тензора давлений. Очевидно $|\xi| \ll 1$, поскольку жидкая фаза характеризуется очень малой сжимаемостью, а в паре пренебрежимо мала анизотропия $|\Delta p|$ тензора давлений (количественные оценки представлены ниже). С использованием новой переменной ξ ряд (9) переписывается в виде:

$$\Delta p / \rho = 2\xi + 2\xi^2 + (4/3)\xi^3 + (2/3)\xi^4 + \dots = 2\xi + r_1^*, \quad (10)$$

где r_1^* – остаточный член данного ряда. Если оборвать этот ряд на втором слагаемом в правой части, то получим для ξ квадратное уравнение, решение которого отвечает второму приближению зависимости Δp от Δp .

$$\Delta p = \frac{1}{2\beta} \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\rho(z)}{\rho}} - 2 \right).$$

Полученную формулу можно переписать в виде:

$$P_N - P_\tau(z) = \frac{1}{2\beta} \left(2 - \sqrt{2 \frac{\rho(z)}{\rho} + 1} \right). \quad (11)$$

Полученная формула применима лишь для $\rho(z)/\rho \geq 0.5$. Однако данная нижняя граница значений $\rho(z)/\rho$ гораздо меньше тех значений приведенной плотности $\rho(z)/\rho$, которые могут быть характерны для граничного слоя жидкой фазы, отвечающего рис. 2, б, а при $\Delta p / \rho \ll 1$

формула (11) переходит в выражение (8), отвечающее первому приближению для Δp .

Хотя аналитические формулы для решения алгебраических уравнений 3-ей степени имеются [24], они громоздки, содержат корни второй и третьей степени. Однако ниже мы покажем, что в получении третьего приближения для Δp нет какой-либо необходимости. Оценим среднее значение $\bar{\xi}$ приведенной разности давлений ξ в граничном слое жидкости. Перепишем с этой целью формулу Баккера (2), пренебрегая вкладом в l_p граничного слоя пара:

$$\gamma = - \int_{-l_p}^0 (P_\tau(z) - P_N) dz = -\beta^{-1} l_\xi \bar{\xi},$$

где l_ξ – толщина граничного слоя, определенная по параметру ξ , а $\bar{\xi}$ определяется соотношением:

$$\bar{\xi} = \frac{1}{l_\xi} \int_{-l_\xi}^0 \xi dz. \quad (12)$$

Поскольку ряд (10) не содержит явно β , характерная толщина l_ξ должна совпадать с характерной толщиной границы раздела l_p , определенной по плотности ρ . Согласно [3, 11], $l_\xi = l_p \square 10a$, где a – эффективный диаметр молекулы ($a = (1 \div 10) 10^{-10}$ м). Тогда, полагая $\gamma = 10 \cdot 10^{-3}$ Н/м, $\beta = 10^{10}$ Па, находим, что $|\bar{\xi}| = 10^{-4} \div 10^{-3}$. Уже из этого следует, что с высокой степенью точности можно ограничиться первым приближением (7) взаимосвязи между Δp и Δp .

Количественную оценку остаточного члена r_1^* можно провести следующим образом. Поскольку в первых двух членах первой части (10) фигурирует один и тот же числовой множитель, а в третьем фигурирует множитель того же порядка величины, то, ввиду малости ξ , сумму этого ряда можно заменить суммой бесконечной геометрической прогрессии

$$\Delta p / \rho = 2\xi + (2\xi)\xi + (2\xi^2)\xi + \dots = 2\xi / (1 - \xi).$$

Следовательно, $|r_1^* / 2\xi| = |2\xi^2 / 2\xi(1 - \xi)| \approx |\xi| = 10^{-4} \div 10^{-3}$, т.е. остаточный член ряда (10) составляет (0.01 \div 0.1)% от первого члена 2ξ .

Перейдем к оценкам для второй фазы, т.е. для граничного слоя насыщенного пара. При $p \leq 10^8$ Па последний можно рассматривать как идеальный газ. Тогда из уравнения Менделеева-Клапейрона имеем $(\partial\rho/\partial p)_T = M/\mathcal{R}T = const$, т.е. в этом приближении остаточный член $r_1(\Delta P)$ точно равен нулю, поскольку $(\partial\rho/\partial p)_T$ не зависит от давления. Здесь M – масса моля, \mathcal{R} – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, мы установили, что ряд (6) сходится, а его остаточный член $r_1(\Delta p)$ пренебрежимо мал как для граничного слоя жидкости, так и для граничного слоя пара. Следовательно, линейная формула (8) должна быть справедлива для граничных слоев жидкой и парообразной фаз с достаточно высокой степенью точности. Поскольку в правой части (8) фигурирует модуль всестороннего сжатия $K = \beta^{-1}$, имеющий для жидкой фазы порядок величины 10^9 Па, то даже малый градиент плотности в граничном слое жидкости обуславливает значительную анизотропию тензора давлений. Так, полагая $\rho(z)/\rho = 0.9999$, получим $P_N - P_\tau(z) \approx 10^5$ Па = 1 атм. Данная оценка согласуется с выводом о том, что толщина переходной области l_p , определенная по плотности, намного меньше, чем l_p , т.е. толщина, найденная по анизотропии тензора давлений [3, 11].

В [11], в рамках статистической термодинамики (с использованием функционального метода, разработанного Ф.М. Куни, и тензора давлений Ирвинга-Кирквуда) были получены следующие асимптотические (при больших $h = -z$) формулы для локальной плотности $\rho(h)$ и тангенциальной компоненты тензора давлений $P_\tau(h)$ в граничном слое жидкости:

$$\rho(h) = \rho + \frac{\pi\rho\beta(B_{lv}\rho_v - B\rho)}{6h^3}, \quad (13)$$

$$P_\tau(h) = P_N + \frac{\pi\rho(B_{lv}\rho_v - B\rho)}{8h^3}, \quad (14)$$

где B и B_{lv} – константы ван-дер-ваальсовского взаимодействия между двумя молекулами в жидкости и между молекулой жидкости и молекулой пара. Сравнивая (13) и (14), находим:

$$P_N - P_\tau(z) = \frac{3}{4} \frac{1}{\beta} [\rho - \rho(z)]. \quad (15)$$

Полученная формула отличается от (7) только значением числового множителя (3/4 вместо 1/2).

Проведенное сравнение подтверждает адекватность обоих подходов – нашего, т.е. феноменологического и статистического [11]. Вместе с тем, наш вывод формулы (8) был сделан без каких-либо допущений о природе межатомного взаимодействия в рассматриваемой гетерогенной системе, тогда как формулы (13) и (14) относятся к молекулярным системам и являются асимптотическими, т.е. не допускают предельного перехода при $z \rightarrow 0$.

С учетом зависимости (8), формула Баккера (2) переписется в виде:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma_l}{\beta_l \rho_l} - \frac{1}{2} \frac{\Gamma_v}{\beta_v \rho_v}, \quad (16)$$

где
$$\Gamma_l = \int_{-\infty}^0 [\rho(z) - \rho_l] dz, \quad (17)$$

и
$$\Gamma_v = \int_0^{\infty} [\rho(z) - \rho_v] dz \quad (18)$$

– вклады поверхностных слоев жидкости и пара, соответственно, в автоадсорбцию на граничной поверхности

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} [\rho(z) - \rho] dz.$$

Вдали от критической точки автоадсорбция пара Γ_v будет по модулю на несколько порядков меньше, чем автоадсорбция Γ_l , отвечающая граничному слою жидкости. Соответственно, вторым слагаемым в (16) можно пренебречь и переписать эту формулу в виде:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma_l}{\beta_l \rho_l}. \quad (19)$$

Как и формула Баккера (2), наши соотношения (16) и (19) для поверхностного натяжения жидкости является квазигидростатическими, но они связывают γ не с анизотропией тензора давлений \hat{P} , а с интегральными отклонениями локальной плотности $\rho(z)$ от плотностей объемных фаз ρ_l и ρ_v . Поскольку локальная плотность – скалярная величина, ее нахождение, интерпретация и последующее использование для нахождения автоадсорбции Γ и поверхностного натяжения γ связаны, очевидно, с меньшими трудностями, чем применение тензора давлений.

Вместе с тем, как следует из проведенного выше рассмотрения, оба подхода в некотором приближении эквивалентны. Попытки комбинирования квазигидростатической формулы (1) и уравнения состояния предпринимал и сам Г. Баккер [1, 2], но его усилия сосредоточивались на использовании конкретного уравнения состояния – уравнения Ван-дер-Ваальса. Именно по этой причине формулу (1) называют иногда формулой Ван-дер-Ваальса–Баккера. Мы же пошли другим путем, представив локальную плотность в виде расположения по степеням анизотропии тензора давлений $\Delta\hat{P}$.

На первый взгляд, было бы удобнее рассматривать обратное разложение, выражающее $\Delta\hat{P}$ через $\Delta\rho$. Однако интерпретация производной $[\partial P_\tau(z)/\partial\rho(z)]_{\rho(z)=\rho}$ гораздо сложнее, чем производной $(\partial\rho(z)/\partial\hat{P})_{\hat{P}=\hat{P}^{(0)}}$, поскольку в первом случае условие $\hat{P}=\hat{P}^{(0)}$ четко задает такое же напряженное состояние локального слоя Δz , как и в соответствующей объемной фазе, тогда как условие $\rho(z)=\rho$ не исключает в принципе анизотропию тензора давлений. Преимущества соотношений (16) и (19) по сравнению с формулой Баккера (1) будут продемонстрированы ниже.

Были попытки [25] учета влияния электрического и магнитного полей на поверхностное натяжение γ путем формального включения максвелловских натяжений в правую часть формулы (1). С формальной точки зрения получается, что даже сравнительно слабые поля позволяют существенно уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение («в разы»), в частности обращать его в ноль и даже делать отрицательным. Из нашего рассмотрения следует, что γ выражается через интегральное отклонение локальной плотности от плотности жидкости. А поскольку жидкости характеризуются малой сжимаемостью, то влияние внешних полей на величину поверхностного натяжения не может быть существенным. Сделанный вывод согласуется с детальным термодинамическим рассмотрением влияния электрического поля на термодинамические характеристики жидкостей, представленным в [26].

3. Расчет автоадсорбции и производной от поверхностного натяжения по давлению. Проблема нахождения автоадсорбции тесно связана с проблемой влияния давления на поверхностное натяжение жидкостей. Эта проблема представляет, на наш взгляд, еще больший интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Прикладной аспект проблемы связан с поведением вещества в экстремальных условиях, т.е. при высоких давлениях. С точки зрения фундаментальной науки эта проблема важна потому, что имеющиеся

экспериментальные данные дают противоречивую информацию не только о величине, но даже о знаке производной $(\partial\gamma/\partial p)_T$ от поверхностного натяжения по давлению. Первые экспериментальные данные в этой области [27–29] противоречивы. Так, в [28] на основании экспериментальных данных был сделан вывод о том, что поверхностное натяжение уменьшается с ростом давления. В более поздних работах [20, 30, 31] был сделан противоположный вывод о росте поверхностного натяжения с увеличением давления. Очевидно, такое различие обусловлено тем, что в [28] в качестве газа, создающего давление, выступала двуокись углерода, т.е. газ, хорошо растворимый в воде. В более поздних и более корректных с методологической точки зрения работах [20, 30, 31] дополнительное давление создавалось гелием, т.е. химически инертным газом, мало растворимым как в воде, так и в органических жидкостях. Для всех исследованных жидкостей (четырёххлористого углерода, бензола, хлорбензола и воды) авторы указанных работ наблюдали практически линейный рост поверхностного натяжения с увеличением давления в интервале от 0 до 100 атм.

Для расчетов автоадсорбции и производной $(\partial\gamma/\partial p)_T$ воспользуемся формулой (19). Три из четырех величин, которые она связывает, т.е. поверхностное натяжение γ , изотермическая сжимаемость $\beta^{(l)}$ и плотность жидкости $\rho^{(l)}$, сравнительно легко измеряются экспериментально и, соответственно, относятся к доступным табличным величинам. Напротив, экспериментальное нахождение автоадсорбции Γ связано с большими трудностями. Очевидно, прямые методы измерения данной величины вообще отсутствуют. В связи с этим, выражение (19) целесообразно использовать для нахождения автоадсорбции Γ на граничной поверхности по табличным данным для γ , $\beta^{(l)}$ и $\rho^{(l)}$:

$$\Gamma \approx \Gamma^{(l)} = -2\gamma\rho^{(l)}\beta^{(l)} \quad (20)$$

Работы [20, 30, 31] были посвящены косвенному экспериментальному определению автоадсорбции по прямым экспериментальным данным для зависимости поверхностного натяжения жидкости от давления. Мы же, напротив, первоначально будем находить автоадсорбцию на граничной поверхности жидкости, а затем по найденной автоадсорбции рассчитывать зависимость поверхностного натяжения от давления.

Согласно (20), молярная адсорбция Γ_M , т.е. адсорбция в моль/м² или моль/см² может быть найдена по формуле:

$$\Gamma_M = -2\gamma\rho^{(l)}\beta^{(l)} / M . \quad (21)$$

Если вместо (8) использовать аналогичную формулу (15), вытекающую из асимптотических соотношений Русанова и Куни для локальной плотности и тангенциальной компоненты тензора давлений, то получим соотношение, отличающееся от (21) лишь значением числового множителя.

$$\Gamma_M = -(4/3)\gamma\rho^{(l)}\beta^{(l)} / M , \quad (22)$$

Как отмечается в [20], из термодинамики поверхностей вытекает выражение (23), связывающее автоадсорбцию на граничной поверхности Γ с производной от поверхностного натяжения по давлению.

$$\Gamma = -\rho^{(l)} (\partial\gamma / \partial p)_T , \quad (23)$$

Из этого выражения вытекает следующая расчетная формула, позволяющая рассчитывать производную от поверхностного натяжения по давлению по известной автоадсорбции.

$$(\partial\gamma / \partial p)_T = -\Gamma_M M / \rho^{(l)} , \quad (24)$$

Тогда, с учетом (21) из (24) получим

$$(\partial\gamma / \partial p)_T = 2\gamma\beta^{(l)} . \quad (25)$$

Если же вместо (21) воспользоваться формулой (22), то находим, что

$$(\partial\gamma / \partial p)_T = (4/3)\gamma\beta^{(l)} . \quad (26)$$

Результаты расчетов автоадсорбции по формулам (21) и (22), а также производной $(\partial\gamma / \partial p)_T$ по формулам (25) и (26) представлены в таблице.

Результаты расчетов автоадсорбции и производной от поверхностного натяжения по давлению

Жидкость	M, г/моль	t, °C	ρ , г/см ³	γ_0 , дин/см	$\beta \cdot 10^6$, атм ⁻¹	Δp , атм	$-\Gamma \cdot 10^{11}$, моль/см ²			$\partial\gamma/\partial p$, см		
							формула (21)	формула (22)	эксперим.	формула (25)	формула (26)	эксперим.
CCl ₄	153.8	20	1.5940	26.9	91.6	0.0-99	5.1	3.4	4.5	0.49	0.33	0.27
C ₆ H ₅ Cl	112.6	35	(1.09)	(31.7)	77	0.4-18	5.0	3.4	3.2	0.49	0.33	0.39
C ₆ H ₆	78.108	20	0.8790	28.88	87*	0.4-18	5.7	3.8	3.5	0.51	0.34	0.31
H ₂ O	18.01	20	0.9982	72.75	46.8	1.0-100	37.7	25.3	25	0,68	0,45	0.45

* Данное значение относится к температуре 12,9°C.

4. Обсуждение результатов. Как видно из таблицы, результаты расчетов автоадсорбции и производной $\partial\gamma/\partial p$ удовлетворительно согласуются с соответствующими экспериментальными данными, что подтверждает адекватность предложенной квазигидростатической теории. Вместе с тем, необходимо отметить, что формула (15) с множителем 3/4, которая была получена из асимптотических соотношений Русанова и Куни, приводит к лучшему согласию с экспериментом, чем наша формула (8), в которой вместо множителя 3/4 фигурирует множитель 1/2. Интересно, что практически идеальное согласие с экспериментом имеет место при применении формулы (22) к граничному слою воды, хотя вывод исходного соотношения (15) относится к леннард-джонсовскому граничному слою, т.е. граничному слою неполярной жидкости. Причины этого остаются неясными. Возможно, лучшее согласие с экспериментом формул (22) и (26), по сравнению с формулами (21) и (25), обуславливается тем, что линейное приближение (8) не является вполне точным. Действительно, формула того же вида может быть получена из простых соображений, т.е. исходя из определения среднего значения локальной изотермической сжимаемости в граничном слое жидкости. В допущении, что $\beta(z) = \beta = \beta_l$, мы получим формулу (8). Вместе с тем, формулы (8) и (15) имеют одинаковый вид с функциональной точки зрения и предсказывают правильную зависимость поверхностного натяжения от давления. Как уже отмечалось выше, даже знак производной $\partial\gamma/\partial p$ вызывал дискуссии.

В соответствии с оценками представленными в [3] и [11], относительная плотность $\rho(z)/\rho_l$ в граничном слое жидкости действительно близка к единице. Так, для четыреххлористого углерода

$\rho(z)/\rho_l = 0.942$ при $z^* = 1$ и $\rho(z)/\rho_l > 0.999$ уже при $z^* = 4$, где z^* – приведенное расстояние от граничной поверхности, измеряемое в межмолекулярных расстояниях (в объемной жидкой фазе). Эти результаты подтверждают адекватность нашего рассмотрения, основывающегося на линейном приближении (8) для локальной плотности. Вместе с тем, отмеченные оценки локальной плотности свидетельствуют о том, что ее профиль в переходном слое жидкость-пар не является непрерывным, т.е. имеет разрыв на граничной поверхности. Действительно, в противном случае невозможно объяснить, каким образом локальная плотность может непрерывно меняться в пределах расстояния, отвечающего одному эффективному диаметру молекулы.

5. Заключение. Несомненно, предложенная квазигидростатическая теория имеет приближенный характер. Однако переход от тензора давлений в формуле Баккера к локальной плотности – важный шаг в направлении более широкого использования квазигидростатического подхода и понимания физического смысла ряда поверхностных явлений. Удовлетворительное согласие теории с экспериментом свидетельствует об адекватности линейного локального уравнения состояния (8) и его аналога (15), вытекающего из асимптотических формул (13) и (14), полученных А.И. Русановым и Ф.М. Куни на основе статистической термодинамики.

В более широком плане, развитая теория подтверждает справедливость квазигидростатической концепции [4], в соответствии с которой термодинамика границы раздела жидкость-пар может быть построена на основе локальных соотношений, т.е. соотношений, связывающих локальные удельные величины. Одним из таких локальных соотношений является локальное уравнение состояния (4), связывающее локальную плотность с компонентами локального тензора давлений.

Вместе с тем, адекватность линейного приближения (8) и его аналога (15) возможна только при условии, что локальная плотность $\rho(z)$ не является вполне непрерывной, т.е. ее плавное изменение в граничных слоях каждой из контактирующих фаз сочетается с наличием разрыва на граничной поверхности (рис. 2, б). В противном случае, т.е. в случае полностью непрерывного профиля плотности (рис. 2, а), формулы (8), (13), (14) и (15) не могли бы приводить к адекватным количественным оценкам, согласующимся с экспериментом.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009 – 2013 годы».

Список литературы

1. Bakker G. Theorie der Kapillarschicht einer Fluessigkeit in Beruehrung mit ihrem gesaettigten Dampf // Zeitschrift fur physikalische chemie. 1923. Bd. 104. S.10–45.
2. Bakker G. Kapillaritat und Oberflachenspannung // Handbuch der Experimentalphysik. Bd.6. Leipzig. 1928.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967. 338 с.
4. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностранной литературы. 1960. 292 с.
5. Щербаков Л.М., Самсонов В.М. Термодинамика поверхностных явлений. Калинин: Изд-во Калининского госуниверситета. 1986. 88 с.
6. Щербаков Л.М. О теоретической интерпретации расклинивающего давления тонких жидких слоев // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 11–16.
7. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 400 с.
8. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Наука. 1961. 280 с.
9. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1978. 400 с.
10. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
11. Русанов А.И., Куни Ф.М. Функции распределения в поверхностных слоях // Журнал физической химии. 1968. Т. 42, № 4. С. 849; № 5. С. 1189; № 7. С. 1723; № 10. С. 2563; № 11. С. 2865.
12. Бродская Е.Н., Русанов А.И. Исследование малых систем методом молекулярной динамики. 1. Энергия и молекулярная структура малых капель // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 636.
13. Бродская Е.Н., Русанов А.И. Исследование малых систем методом молекулярной динамики. 2. Тензор давления и поверхностное натяжение малых капель // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 646.
14. Rusanov A.I., Brodskaya E.N. The molecular dynamics simulation of small drop // J. Colloid Interfact Sci. 1977, V. 62. P. 542.
15. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon, 1990. P. 286–292.
16. Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик наночапель простого флюида // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 6. С. 816–823.
17. Русанов А.И. Удивительный мир наноструктур // Журн. общей химии. 2002, Т. 72. № 4. С. 532–549
18. Русанов А.И., Щекин А.К., Варшавский В.Б. Трехмерный аспект поверхностного натяжения: подход, основанный на полном тензоре давления // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 3. С. 401–412.
19. Rusanov A. I. Progr. in Surface and Membrane Sci., V.4, N. Y., Academic Press, 1971, P. 65.

20. Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н. Автоадсорбция и поверхностная энтропия жидкостей. 1. Четыреххлористый углерод и бензол // Коллоидн. журн., 1975. Т. 37, № 1. С. 92–98
21. Кудрявцев Л.Д. Математический анализ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970. С. 190–195.
22. Кудрявцев Л.Д. Математический анализ. Т. 2. М.: Высшая школа, 1970. С. 3–10.
23. Справочник химика. Т.1 Л.-М.: ГНТИХЛ, 1963. С. 558–563.
24. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. М.: Наука, 1971. С. 233–240.
25. Атрощенко Л.С., Воронина С.М., Повх И.Л. // Магнитная гидродинамика, 1971. №2. С.65.
26. Русанов А.И. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. № 5. С. 903, 915.
27. Kundt A., Ann. phys. Chem., 12. 538. 1881.
28. Большаков П.Е., Левченко Г.Т. Труды Гос. Ин-та азотн. пром-сти, № 2, 33, 46, 1953.
29. Masterton W.L., Bianchi Y., Siowinski E.Y., Y. Phys. Chem., 67, 615, 1963.
30. Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н. Автоадсорбция и поверхностная энтропия жидкостей. 2. Хлорбензол, бромбензол и нитробензол // Коллоидн. журн., 1975. Т. 37, № 2. С. 407–409.
31. Хабаров В.Н., Русанов А.И., Кочурова Н.Н. Автоадсорбция и поверхностная энтропия жидкостей. 23. Вода // Коллоидн. журн., 1976. Т. 38, № 1. С.120–125.

ON QUASIHYDROSTATIC THEORY OF THE LIQUID-VAPOR BOUNDARY

V. M. Samsonov, M. V. Samsonov

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

In the framework of a phenomenological approach, an interrelation is obtained between the local density in the transitional region liquid vapor with the difference between the normal and tangential components of the pressure tension. Using this interrelation and the quasihydrostatic Bakker formula the surface tension of the liquid-vapor boundary is expressed through the integral deviation of the local density of the values corresponding to bulk faces, i.e. through the autoadsorption on the boundary surface. On the basis of the developed theory the evaluations are carried out of the autoadsorption on the boundary surface for organic liquids and water, as well as of the derivative of the surface tension on the pressure. The obtained results satisfactorily agree with the experimental data obtained by V. N. Khabarov, A. I. Rusanov and N. N. Kochurova in 70s.

Keywords: *quasihydrostatics, boundary layer of liquid, boundary surface, pressure tensor, local density, Bakker formula, autoadsorption, dependence of surface tension on pressure*

Об авторах:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, *e-mail*: samsonoff@inbox.ru;

САМСОНОВ Максим Владимирович – младший научный сотрудник кафедры теоретической физики ТвГУ, *e-mail*: samsonoff@inbox.ru.