

Т. И. АНТОНЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ
К РАСЧЕТУ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
НЕАССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Л. М. ЩЕРБАКОВ
Кандидат химических наук, доцент В. И. РЫКОВ

Т. И. АНТОНЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ
К РАСЧЕТУ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
НЕАССОЦИИРОВАННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор **Л. М. ЩЕРБАКОВ**
Кандидат химических наук, доцент **В. И. РЫКОВ**

Работа выполнена на кафедре общей
физики Кишиневского Государственного
университета.

в конце ноября

Защита состоится 1966 г на
объединенном Совете по присуждению
ученых степеней при Кишиневском Госу-
дарственном университете.

Автореферат разослан *21/8* . 1966 г.

Поверхностные явления играют важную роль во многих технологических, агрохимических и биологических процессах. Возникновение первых теорий в этой области молекулярной физики связано с именами Лапласа, Юнга, Пауссона, Ван-дер-Ваальса, Гиббса и ряда других крупных ученых. В настоящее время большие успехи здесь достигнуты советскими школами Дерягина, Ребиндера и Фрумкина.

В последние годы в теории поверхностей все шире начинают применяться статистические методы, позволяющие устанавливать связь между макроскопическими параметрами системы на основе индивидуальных свойств молекул. При статистическом подходе становится уже невозможным игнорировать изменение структуры жидкости вблизи ее границы раздела с насыщающим паром. Вопросы микроструктуры поверхностного слоя занимают большое место в работах Толмена, Хилла, Кирквуда, Фишера и ряда других исследователей.

Наиболее перспективным методом в теории жидкостей и, в частности, в статистической теории поверхностей является, по-видимому, метод коррелятивных функций, развитый в работах Кирквуда, Боголюбова, Борна, Грина и Фишера. Указанный метод позволил достигнуть значительных успехов применительно к простейшим жидкостям с одноатомными молекулами. Однако, число подобных жидкостей сравнительно невелико, что сильно сужает сферу применения этого мощного метода.

Настоящая работа посвящена исследованию вопроса о возможности модифицирования коррелятивных функций, установленных для унарных жидкостей, с целью распространения их на жидкости с многоатомными анизотропными молекулами.

Представленная диссертация состоит из введения, четырех глав, которые в свою очередь разделяются на 13 параграфов выводов и списка цитированной литературы. Библиография включает более ста наименований работ на русском и иностранных языках.

В первой главе, носящей характер литературного обзора, излагается история развития взглядов на строение поверхностного слоя. Кроме того, здесь же приводятся основные определения и теоремы метода коррелятивных функций. При этом более подробно рассмотрены работы, посвященные применению метода коррелятивных функций к поверхностям раздела.

Вторая глава посвящена вычислению отдельных термодинамических параметров, характеризующих однородную жид-

кость. Предварительно, в первом параграфе рассчитаны радиальные функции распределения $g(r)$ для жидкостей со сферически симметричными молекулами при нескольких приведенных плотностях и температурах. Для этого были использованы таблицы, полученные Кирквудом Ловинсоном и Алдером для вспомогательных функций $\Psi_{0(r)}$, $\Psi_{1(r)}$ и $\Psi_{2(r)}$. Сравнение этих функций с кривыми, полученными из экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей и медленных нейтронов показывает, что расчетные функции неплохо описывают форму первых максимумов экспериментальных кривых, но несколько сдвинуты в сторону больших значений r , что обусловлена грубостью выбранной модели молекул. Во втором параграфе рассматривается возможность распространения радиальных функций, полученных в предыдущем параграфе в целях описания распределения центров масс анизотропных молекул. В основу кладется предположение о том, что при тепловом движении каждая молекула за промежуток времени достаточно большой по сравнению со временем ориентационной релаксации, описывает в пространстве объем почти сферической формы, величина которого всегда несколько больше собственного объема молекул. Поэтому отличие формы молекул от сферической можно учесть введением постоянного для данной формы фактора асферичности f , подобно тому, как это делается в теории реальных газов.

В третьем параграфе исследуется приемлемость предположения о подобии радиальных функций распределения центров масс сферических и анизотропных молекул. Для этого рассчитывается молярная потенциальная энергия некоторых жидкостей, причем в качестве потенциала парного взаимодействия молекул $\Phi(r)$ берется потенциал Леннард-Джонса (12-6), параметры которого a и ϵ определялись из полуэмпирических формул

$$a = \sqrt[3]{\frac{v_k}{\pi}}; \quad \epsilon = 0,77 \kappa T_c$$

Здесь v_k — объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости при критической температуре, а κ — постоянная Больцмана. Для нескольких жидкостей, для которых были известны геометрические параметры и форма молекул факторы асферичности были рассчитаны по формулам, предложенным Ишихарой и Кихарой. При этом молекулы аппроксимировались твердыми эллипсоидами или вытянутыми сфероцилиндрами.

Вычисленные значения молярной потенциальной энергии сравнивались с величиной $L - RT$. (L — молярная теплота испарения), которая должна быть равной* молярной потенциальной

* Предполагается, что кинетические энергии молекул жидкости и пара

энергии. Далее, с помощью закона о соответственных состояниях было показано, что отношение реальных факторов асферичности для разных жидкостей равно отношению величин $L-RT$, взятых при одинаковых приведенных температурах:

$$\frac{L_1 - RT_1}{L_2 - RT_2} = \frac{f_1}{f_2} \quad (1)$$

Справедливость этого соотношения иллюстрируется таблицей 1

Таблица 1

| Вещество | Значения отношений $\frac{L-RT}{(L-RT)_{бенз}}$ при разных приведенных температурах | | | | | |
|------------------------------------|---|-------------------------|------|------|------|------|
| | | приведенная температура | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 0,8 |
| Бензол | | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| О-ксилол | | 1,10 | 1,11 | 1,13 | 1,16 | 1,16 |
| Кумол | | 1,13 | 1,14 | 1,15 | 1,19 | 1,19 |
| Нафталин | | 1,08 | 1,11 | 1,12 | 1,15 | 1,15 |
| Четыреххлористый углерод | | 0,94 | 0,96 | 0,94 | 0,97 | 0,97 |
| Вода | | 1,08 | 1,11 | 1,13 | 1,13 | 1,15 |
| Этиловый спирт | | 1,50 | 1,50 | 1,58 | 1,56 | 1,57 |

Таким образом, если для молекул некоторых жидкостей (например, бензола) фактор асферичности может быть определен из геометрических предположений, то формула (1) позволяет найти факторы асферичности для более сложных молекул, форма которых не может быть аппроксимирована такими простыми фигурами, как эллипсоиды и сфероцилиндры или другая выпуклая фигура. Заслуживает внимания также тот факт, что для приведенных температур превышающих 0,5 соотношение (1) неплохо выполняется и для жидкостей, молекулы которых обладают значительным жестким дипольным моментом. Это обстоятельство говорит в пользу нашего предположения о возможности распространения на жидкости с анизотропными молекулами радиальной функции распределения, полученной для простейших жидкостей.

В четвертом параграфе рассматривается нахождение изотермической сжимаемости, которая определяется с помощью термодинамического соотношения через производную от потенциальной энергии по объему при постоянной температуре. Получена также формула, позволяющая исследовать температурную зависимость изотермической сжимаемости β . Так как в литературе данные по температурной зависимости β имеются в очень ограниченном количестве, то сравнение производилось с величинами β

рассчитанными с помощью акустических данных. Сравнение показывает, что наше предположение о возможности учета отклонения формы молекул от сферической введением постоянного фактора асферичности дает разумные результаты не только при вычислении молярной потенциальной энергии, но и ее первых производных.

В пятом параграфе определяется отношение молярных теплоемкостей $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ и скорость звука, значения которых также находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Третья глава посвящена определению унарной функции распределения и расчету термодинамических поверхностных параметров жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщающим паром вдали от критической точки.

В первом параграфе находится унарная функция распределения для модели жидкости, ограниченной идеальной непроницаемой стенкой. Для расстояний $a < z < 3a$ (a — параметр в потенциале Леннард-Джонса) от стенки расчет производился, следуя Куни, численным интегрированием формулы

$$F_{1(z)} = 1 - \frac{2\pi}{v} \int_z^{\infty} dt \int_{|t|}^{\infty} (g(r) - 1) r dr \quad (2)$$

Здесь $F_{1(z)}$ — унарная функция распределения, v — объем, приходящийся на одну молекулу в однородной жидкости. Для $0 < z < a$ значения $F_{1(0)}$ и $F_{1(a)}$ сшивались при помощи функции $\exp \frac{\alpha_0(z - z_0)}{z}$, параметры которой α_0 и z_0 определялись по двум значениям $F_{1(z)}$, взятым вблизи $z = a$. Если для $z > 3a$ воспользоваться асимптотическим выражением радиальной функции распределения $g(r)$, то интеграл в формуле (2) берется в общем виде и унарная функция оказывается равной

$$F_{1(z)} = 1 - \frac{Ae^{-(\alpha_1 z)}}{v(\alpha_1^2 + \beta_1^2)} \left[\sin(\beta_1 z + \delta_1)(\alpha_1^2 - \beta_1^2) + 2\alpha_1 \beta_1 \cos(\beta_1 z + \delta_1) \right]$$

Здесь A , α_1 , β_1 , и δ_1 — коэффициенты, зависящие от приведенной температуры.

Таким образом вблизи от поверхности жидкости должна наблюдаться слоистая структура, как это и было в свое время предсказано Фишером при анализе решения уравнения Боголюбова для унарной функции распределения вблизи идеальной стенки.

Второй параграф посвящен нахождению полной удельной по-

верхностной энергии. Последняя в нашем приближении определяется выражением

$$u_{(T)} = \frac{2z\pi}{v^2} (a^3 f)^{1/3} \left[\int_0^{\delta} dz_1 \left(F_{1(z_1)} \int_{-\infty}^{\infty} dt F_{1(z_1+t)} \int_{|t|}^{\infty} \Phi_{0(r)} g(r) r dr - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \int_0^{\infty} dt \int_{|t|}^{\infty} \Phi_{0(r)} g(r) r dr \right) - 2 \int_0^{z_3} dz_1 \int_0^{\infty} dt \int_{|t|}^{\infty} \Phi_{0(r)} g(r) r dr \right] \quad (3)$$

Здесь $\Phi_{0(r)} = \frac{\Phi(r)}{r}$ и z_3 — координата эквимолекулярной поверхности. Все интегралы безразмерны, т. к. за единицу длины принята величина $a f^{1/3}$. Результаты расчетов находятся в удовлетворительном согласии со значениями $u_{(T)}$, полученными с помощью формулы Гиббса-Гельмгольца из экспериментальных значений поверхностного натяжения и его первой температурной производной. При этом оказывается, что правильную температурную зависимость $u_{(T)}$ можно получить лишь в том случае, если учесть малые изменения, которые происходят в структуре поверхностного слоя при изменении температуры. Если же считать, что структура слоя остается неизменной, то получается слишком сильная зависимость типа $u_{(T)} \sim \frac{1}{v^2}$, тогда, как анализ эмпирических закономерностей приводит к соотношению $u \sim 1/v^{2/3}$.

В третьем параграфе рассматривается нахождение компонент тензора натяжений в поверхностном слое. Вычисление натяжений и давлений несколько затрудняется тем, что при этом приходится находить интегралы от производной потенциала парного взаимодействия. Интегралы такого типа очень чувствительны к положению первого максимума радиальной функции распределения. Поэтому при расчете давлений мы смещали радиальные функции так, чтобы при одинаковых условиях положения первых максимумов на теоретических и экспериментальных кривых совпадали.

В четвертом параграфе производится расчет поверхностного натяжения, исходя из его механического определения

$$\sigma_{(T)} = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) dz \quad (4)$$

где P_N — нормальное и P_T — тангенциальное давление. И в этом случае учет сложного характера унарной функции распределения для поверхностного слоя позволяет рассчитать поверхностное натяжение и определить его температурную

зависимость с точностью до 10—15%. Учитывая приближенность модели, такое согласие можно признать удовлетворительным.

Разлагая в ряд $u_{(T)}$ и $\sigma_{(T)}$, удается получить соотношения, определяющие температурные зависимости поверхностного натяжения и молярного объема жидкости

$$\frac{\sigma_i}{\sigma} = \left(\frac{\theta_1}{\theta}\right)^{-9,67} \left(\frac{0,096 \theta_1 - 0,036}{0,096 \theta - 0,036}\right)^{8,2} \quad (5)$$

$$\frac{V}{V_1} = \left(\frac{\theta_1}{\theta}\right)^{-4,83} \left(\frac{0,096 \theta_1 - 0,036}{0,096 \theta - 0,036}\right)^{3,6} \quad (6)$$

где $\theta = \frac{\varepsilon}{kT}$

О том, насколько хорошо эти формулы описывают зависимости $\sigma = \sigma_{(T)}$ и $V = V_{(T)}$ на линии насыщения, можно судить по таблицам II и III. Применение формулы (5) к ассоциированным жидкостям дает несколько худшие результаты, но все-таки расхождение с экспериментальными данными не превышает 20%.

В пятом параграфе исследована зависимость поверхностного натяжения от давления при постоянной температуре.

Таблица II

Значения отношений $\frac{\sigma(1, 5)}{\sigma(\theta)}$

| Вещество | θ | 1,35 | 1,24 | 1,12 | 1,00 |
|------------------------------------|----------|------|------|------|------|
| Бензол | | 1,16 | 1,36 | 1,81 | 2,42 |
| Параксилол | | 1,17 | 1,38 | 1,76 | |
| Толуол | | 1,17 | 1,40 | | |
| Кумол | | 1,17 | 1,41 | | |
| Хлорбензол | | 1,17 | 1,38 | 1,75 | 2,54 |
| Н-гексан | | 1,18 | 1,43 | 1,83 | 2,60 |
| Четыреххлористый углерод | | 1,21 | 1,43 | 1,83 | 2,50 |
| Ацетон | | 1,15 | 1,27 | 1,67 | |
| Вода | | 1,12 | 1,26 | 1,63 | |
| Этиловый спирт | | 1,13 | 1,26 | 1,57 | 2,16 |
| | | | | | 2,00 |
| Теоретические значения | | 1,16 | 1,39 | 1,75 | 2,51 |

Значения отношений $\frac{V(\theta)}{V(1,5)}$

| Вещество | θ | 1,35 | 1,24 | 1,12 | 1,00 |
|------------------------------------|------------------|------|------|------|------|
| | Бензол | | 1,04 | 1,08 | 1,14 |
| Параксилол | | 1,03 | 1,08 | 1,14 | |
| Толуол | | 1,04 | 1,08 | 1,13 | |
| Н-гексан | | 1,04 | 1,08 | 1,14 | 1,24 |
| Четыреххлористый углерод | | 1,04 | 1,08 | 1,14 | 1,23 |
| Теоретические значения | | 1,01 | 1,04 | 1,08 | 1,18 |

В четвертой главе исследуется вопрос о возникновении эллиптичности поляризации света при его отражении от поверхности прозрачной жидкости. Обычно этот вопрос выпадает из поля зрения большинства теорий поверхностных явлений. Поэтому в первом параграфе этой главы приведен краткий обзор работ, относящихся к этой области, и даны основные формулы, найденные Сивухиным для коэффициента эллиптичности. Если на поверхность жидкости падает под углом Брюстера пучок света, поляризованный под углом 45° к плоскости падения, то в отраженном пучке будет наблюдаться некоторая эллиптичность поляризации. Для тонких переходных поверхностных слоев коэффициент эллиптичности ρ по Сивухину определяется соотношением:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} \sqrt{n^2 + 1} (\gamma_x - \gamma_z) \quad (7)$$

Здесь λ — длина волны падающего света; n — показатель преломления однородной жидкости; γ_x и γ_z — некоторые параметры, которые не зависят ни от длины волны, ни от интенсивности падающего света. Если обозначить компоненты индуцированного дипольного момента единицы площадки поверхностного слоя через τ_x и τ_z , а компоненты вектора поляризации — через P_x и P_z , то

$$\gamma_x = \frac{\tau_x}{P_x} \quad \gamma_z = \frac{\tau_z}{P_z}$$

Во втором параграфе с помощью коррелятивных функций определяются компоненты τ_x и τ_z , которые оказываются равными

$$\tau_i = \frac{1}{v} \int_0^l P_{0i(s)} F_{1(z)} dz$$

Здесь $P_{0i(z)}$ — i -я компонента дипольного момента отдельной молекулы в поверхностном слое, а интегрирование ведется по всей толщине поверхностного слоя. Для определения $P_{0i(z)}$ получено интегральное уравнение

$$P_{0i(z)} = \left(1 - \frac{4\lambda_i}{3}\right) P_{0,x\infty} + \lambda_i \int_0^{\infty} P_{0i(z')} F_{1(z')} dz' \int \frac{g(r) [r^2 - 3(z-z')^2]}{r^4 |z-z'|} dr \quad (8)$$

Так как для $F_{1(z)}$ и $g(r)$ не имеется аналитических выражений, то решить это уравнение можно только численным путем. Используя метод последовательных приближений и ограничиваясь первым приближением, найдем отсюда для коэффициента эллиптичности соотношение:

$$\rho = \frac{4\pi^2 \beta_0}{\lambda \sigma} \sqrt{n^2 + 1} \int_0^{\infty} F_{1(z)} dz \left[1 - \frac{3}{4} \int_{-z}^{\infty} F_{1(z+t)} dt \int \frac{g(r) (r^2 - 3t^2) dr}{r^4} \right] \quad (9)$$

где β_0 — средняя поляризуемость молекул.

В третьем параграфе производится сравнение результатов расчетов по формуле (9) с экспериментальными данными. Полученное согласие, судя по таблице IV, можно считать вполне удовлетворительным.

Таблица IV

| Вещество | $\beta_0 \text{ \AA}^3$ | n | $\rho \cdot 10^5$ | |
|------------------------------------|-------------------------|------|-------------------|---------|
| | | | теор | эксп |
| Бензол | 10,3 | 1,50 | 122 | 107—136 |
| Толул | 12,3 | 1,49 | 130 | 114 |
| Параксиол | 13,2 | 1,49 | 133 | 120 |
| Четыреххлористый углерод | 10,5 | 1,46 | 114 | 84—126 |
| Циклогексан | 10,7 | 1,42 | 104 | 121 |
| Н-пентан | 10,0 | 1,52 | 92 | 70 |
| Н-гексан | 11,9 | 1,37 | 105 | 70 |
| Н-октан | 15,6 | 1,37 | 122 | 92 |
| Хлорбензол | 13,2 | 1,26 | 135 | 133 |
| Вода | 1,5 | 1,33 | 47 | 40—75 |

На основании большого количества расчетов и их сравнения с экспериментом можно сделать следующие выводы:

1. При вычислении средних значений ряда физических параметров для всех неассоциированных жидкостей можно пользоваться одинаковыми младшими коррелятивными функциями.

2. Учет отличия формы молекул от сферической может быть осуществлен также, как в теории реальных газов при нахождении второго вириального коэффициента, введением фактора асферичности f .

3. Фактор асферичности вводится таким образом, что при безразмерных интегралах от коррелятивных функций и потенциала парного взаимодействия молекул вместо v появляется $f v$.

4. Средняя молярная потенциальная энергия жидкости пропорциональна фактору асферичности, поэтому для определения фактора асферичности для молекул сложной формы можно использовать соотношение

$$\frac{L - RT}{L_0 - RT_0} = \frac{f}{f_0}$$

где L и L_0 —молярные теплоты испарения двух жидкостей, взятые при одинаковых приведенных температурах. f_0 -фактор асферичности для жидкости, форма молекул которой может быть аппроксимирована твердыми эллипсоидами вращения или сфероцилиндрами с известными геометрическими параметрами.

5. Вышеуказанные предположения могут быть использованы не только при вычислении молярной потенциальной энергии жидкости, но и первых ее производных, о чем свидетельствует удовлетворительное согласие расчетных значений изотермической сжимаемости и скорости звука с экспериментальными.

6. В широком температурном интервале вблизи от линии насыщения вместо истинного коэффициента термического расширения можно пользоваться величиной относительного изменения объема на линии насыщения при изменении температуры на один градус.

7. Для описания поверхностных явлений в системе жидкость—насыщенный пар вдали от критической точки вполне удовлетворительной является модель жидкости, ограниченной идеальной непроницаемой стенкой.

8. Правильная температурная зависимость полной удельной поверхностной энергии и поверхностного натяжения получается лишь при учете тех небольших изменений в структуре поверхностного слоя, которые происходят при изменении температуры в пределах от температуры равной температуре плавления и до критической температуры.

9. Эллиптичность поляризации света, отраженного от поверхности прозрачной диэлектрической жидкости возникает в основном за счет существования переходного поверхностного слоя со структурой отличной от структуры однородной жидкости.

10. Удовлетворительное согласие расчетных значений коэффициента эллиптичности с экспериментальными получается в том случае, если предположить, что хаотическое распределение взаимных ориентаций молекул сохраняется вплоть до самой стенки

ции отраженного света играет электрическая поляризуемость молекул. Наличие жесткого дипольного момента у молекул почти не сказывается на величине коэффициента эллиптичности.

12. Вышеприведенные выводы оказываются справедливыми также и для ассоциированных жидкостях при температурах, превышающих 0,5 Тк.

В виде отдельных докладов работа обсуждалась на:

1. Юбилейной сессии АН МССР, Кишинев, 1964.
2. Второй Всесоюзной конференции по проблеме «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах» Нальчик, Кабардино-Балкарский ун-т, 1964.
3. Третьей конференции по поверхностным силам. Институт Физической Химии АН СССР, Москва, 1966.
4. Третьей Всесоюзной научной конференции по поверхностным явлениям в расплавах. Свердловск, Уральский политехнический институт, 1966 г.

Основные публикации по материалам диссертации:

1. Т. И. Антоненко, В. И. Рыков, «Нахождение изменения энтропии при сублимации и испарении». Изв. высш. уч. заведений, № 4, 172, 1963 г.

2. Т. И. Антоненко, «Определение толщины поверхностного слоя между жидкостью и насыщающим паром», Уч. зап. Кишиневского ун-та, 69, 23, 1964.

3. Т. И. Антоненко, «Приближенный расчет унарной функции распределения в поверхностном слое жидкости», Уч. зап. Кишиневского ун-та, 75, 21, 1964.

4. Т. И. Антоненко, «Определение эффективной толщины поверхностного слоя», Труды конференции по проблеме «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах», стр. 108, Нальчик, 1965.

5. В. И. Рыков, Т. И. Антоненко, Т. И. Голомоз. Теоретические исследования в молекулярной акустике по установлению взаимосвязи между некоторыми физическими параметрами жидкой фазы», Уч. зап. Кишиневского ун-та, 80, 133, 1965.

6. Т. И. Антоненко, «Применение некоторых моделей переходного слоя к расчету поверхностных характеристик двухфазной системы «жидкость — насыщенный пар» (в печати) Исследования в области поверхностных сил, вып. III, 1967. Изд-во АН СССР.

7. Т. И. Антоненко, «Применение метода коррелятивных функций к вычислению поверхностных характеристик нормальных жидкостей», ЖФХ (в печати).

8. Т. И. Антоненко, В. И. Рыков, «Расчет скорости звука для нормальных жидкостей», Акустический журнал (в печати).