

## УРАВНЕНИЕ ЭТВЁША (О СПЕЦИФИКЕ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ЖИДКОСТЕЙ)

Проф. К. Ф. Белоглазов

Д. И. Менделеев еще в 1860 г. указал на существование простой связи между составом жидкостей и величиной капиллярной постоянной [12]. Его уравнение, выражающее молекулярную кохезию жидкости как удвоенное произведение поверхностной энергии (натяжения) на молекулярный вес, было первым из большого числа уравнений, выражающих ту же мысль (В. А. Кистяковский [5], П. Вальден [25]).

Через 26 лет Р. Этвёш [13], исходя из учения Ван дер Ваальса о соответственных состояниях, нашел уравнение, связавшее состав жидкости, температуру и свободную энергию поверхности:

$$\sigma (Mv)^{2,3} = K (T_{кр} - T),$$

где  $\sigma$  — свободная энергия поверхностного слоя (поверхностное натяжение);

$M, v$  — молекулярный вес и объем жидкости;

$T, T_{кр}$  — температура опыта и критическая;

$K$  — универсальная постоянная, равная 2,12.

С помощью этого уравнения, как указывал Р. Этвёш, можно сравнивать состояние молекул в парах и в жидкостях по величине отклонений  $K$  от универсального значения.

Этот новый метод оценки молекулярного веса вещества в состоянии жидкости вызвал большой интерес. Уже через шесть лет после Р. Этвёша, в 1893 г., В. Рамзай и И. Шильдс одновременно в трех журналах опубликовали обильный экспериментальный материал, посвященный проверке уравнения Этвёша [14—16]. Они доказали, что уравнение принципиально правильно, хотя при выводе Р. Этвёш допустил грубо ошибочные положения. Универсальность значения  $K$ , по мнению В. Рамзая и И. Шильдса, ограничена нормальными жидкостями. Для ассоциированных жидкостей необходимо усложнить уравнение введением члена, представляющего показательную функцию температуры (поправка Роз-Инеса, определяемая опытами).

С этого времени уравнение стало носить имя трех авторов: Этвёша — Рамзая — Шильдса. Оно нашло применение в огромном числе экспериментальных работ, среди которых наиболее крупными являются труды В. К. Семенченко и Н. Л. Покровского [7], П. Вальдена и Р. Свинне [25, 26], Ф. Исгера [28], К. Гунтена и О. Мааса [30].

В результате этих работ было установлено следующее:

1) константа Р. Этвёша действительно остается универсальной величиной (2,12) для большого числа нормальных жидкостей;

2) с ростом молекулярного веса в ряду гомологов константа медленно возрастает даже в случае аполярных веществ;

3) спирты, вода, кислоты, амины, т. е. все вещества с полярными молекулами, имеют  $K$  значительно ниже 2,12, и только в отдельных случаях, при повышении температуры,  $K$  увеличивается;

4) для металлов и солей (галиды щелочных металлов) величина  $K$  оказалась крайне малой — меньше 0,5.

Результаты опытов и теоретические соображения привели многих авторов к следующим выводам:

1. Поверхностный слой не обладает свойствами самой жидкости [32]. Колебания молекул в поверхностном слое отличаются от объемных [33]. Поверхностное натяжение не есть свойство молекул жидкости и зависит только от наименее активной части молекул, а также способа расположения молекул в поверхностном слое [35].

Таким образом, при вычислении константы Этвёша нельзя пользоваться молярным объемом жидкости. Действительно, Катаяма [34] значительно расширил применимость уравнения Этвёша, заменив молярный объем жидкости большей величиной:  $(d_{\text{ж}} - d_{\text{г}})^{-1}$  ( $d_{\text{ж}}$  и  $d_{\text{г}}$  — плотности жидкости и газа). Х. Баккер [32] пошел еще дальше, предположив, что в поверхностном слое реализуется метастабильное состояние — среднее значение корня уравнения Ван дер Ваальса.

2. Закон Этвёша следует считать уравнением состояния поверхностного слоя, а не энергетическим уравнением жидкости [33]. Однако Л. И. Герасимов полагает, что поверхностные свойства жидкости могут рассматриваться как функции объемных свойств и полуколичественно учитываться для монослоя с половинной плотностью (удвоенным молярным объемом) [3].

3. Учет ассоциации молекул с помощью уравнения Этвёша невозможен, так как отклонения константы от значения 2,12 зависят главным образом от ориентировки неизометричных молекул [30, 35—38].

В связи с этим понятны ограничения приложимости уравнения Этвёша только к случаю веществ, молекулы которых обладают нулевым дипольным моментом [40].

Теоретические изыскания, направленные на поиски более совершенной формулы, подобной уравнению Этвёша, продолжают до настоящего времени.

Еще Ван дер Ваальс вывел уравнение Этвёша чисто термодинамическим путем [42], затем А. Эйнштейн дал выражение потенциальной энергии поверхности, исходя из полей притяжения атомов, составляющих поверхностный слой [19].

В 1913 г. М. Борн и Р. Куран [33], отказавшись от термодинамического пути, пригодного только для идеальной жидкости, рассчитали свободную энергию внутри жидкости и в поверхностном слое по формуле резонатора Планка, т. е. учитывая энергию колебаний. В итоге получено уравнение

$$\sigma = \sigma_0 + 2\pi \left( \frac{kT}{hc} \right)^2 kT \int_0^{x_m} \frac{x^2}{e^x - 1} dx,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  
 $h$  — постоянная Планка;  
 $c$  — скорость звука;

$$x = \frac{h\nu}{kT},$$

где  $\nu$  — частота колебания;

$$x_m = \sqrt{\frac{9N}{4\pi V_0} \frac{ch}{kT}},$$

где  $N$  — число Авогадро;  
 $V_0$  — молярный объем.

Уравнение Этвёша представляет частный случай этого уравнения при очень малом  $x_m$ :

$$K = \frac{\pi}{\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}} k (3N)^{2/3} \left(1 - \frac{\theta}{3T}\right)$$

или

$$K = 2,45 \left(1 - \frac{1,22 \cdot 10^{-3} c}{TV_0^{1/3}}\right).$$

Одновременно Е. Маделунг вывел уравнение Этвёша на молекулярно-кинетической основе, принимая правильное расположение молекул в поверхностном слое по типу пространственной решетки [43].

Окончательный результат для изометричных молекул получен в форме

$$\sigma = \sigma_0 - 2 \cdot 2,015 \cdot 10^{-16} T \left(\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{V_0}\right)^{2/3} 0,92 \ln \frac{4}{3}.$$

Прилагая метод Дебая, М. Брилуэн в 1925 г. вычислил энергию термических колебаний молекул с тремя степенями свободы на единицу площади [44]

$$\epsilon = \left(\frac{3N}{S_m}\right) kT = \frac{3RT}{S_m},$$

откуда

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{9R}{4S_m} T, \\ - \frac{\partial \sigma}{\partial T} S_m = \frac{9}{4} R = \text{const},$$

что очень близко к уравнению Этвёша. Если принять расстояния между молекулами внутри жидкости и в слое одинаковыми, то

$$S_m = N^{1/3} V_m^{2/3}$$

и

$$- \frac{\partial \sigma}{\partial T} V_m^{2/3} = \frac{9}{4} R N^{-1/3} \approx 2,2.$$

Согласие с постоянной Этвёша очень хорошее, но сделанное предположение противоречит многим фактам.

Н. Адам дал очень простое уравнение состояния поверхностного слоя как аналога двумерного идеального газа [37]

$$FA = RT,$$

где  $A$  — площадь на молекулу.

Г. Юнг [36] вывел уравнение Этвёша, пользуясь теорией внутреннего поля по Ланжевен-Вейссу:

$$\sigma = \frac{d}{4\pi} \frac{45k}{\beta} \left(\alpha - \frac{1}{\sqrt{\rho z}}\right) (T_{кр} - T),$$

однако абсолютная величина постоянной  $\beta$  неизвестна и может быть оценена только опытом. Для веществ с нулевым моментом

$$\beta \approx 1 \cdot 10^{-44} x,$$

если  $x$  — толщина слоя.

Для вещества с малым  $\alpha$  и большим моментом

$$K = \frac{d}{4\nu} \frac{15 k^2}{\mu^2 T_{\text{кр}}} T^2,$$

т. е.  $K$  — функция  $T$  (очень сложная).

Я. Френкель в более совершенной форме, чем М. Брилуэн, прилагал метод Дебая [10]:

$$\sigma = u - nkT \ln \frac{kT}{h\nu},$$

где  $u$  — полная энергия поверхности;

$\bar{\nu}$  — средняя частота колебаний, определяемая равенством  $\ln \bar{\nu} = \ln \nu_{\text{макс}} - \frac{3}{4}$ .

Множитель  $kT \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}}$  равен поверхностной энтропии на одну частицу.

Так как этот множитель в широком диапазоне не зависит от  $T$ , то полученное равенство практически соответствует линейному изменению  $\sigma$  с  $T$ , т. е.

$$K_{\text{Этвёша}} = nk \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}},$$

если

$$k = 1,34 \cdot 10^{-16} \quad \text{и} \quad \lg \frac{kT}{h\bar{\nu}} \approx 1.$$

Я. Т. Дорфман [4] и А. Г. Самойлович [6] развили в приложении к металлам теорию Я. Френкеля, трактующую величину  $\sigma$  как результат электростатического действия электронов на орбитах поверхностных атомов. Уравнения их очень сложны и имеют большое число постоянных. Согласие с опытом только грубо приближенное, так как точные значения  $\sigma$  предвычислиться не могут.

Е. А. Гуггенгейм [45], пользуясь предположением о том, что молекулярные степени свободы не зависят от объема молекулы и ее расстояния от поверхности, распространил учение о соответственных состояниях (Ван дер Ваальса) на поверхность жидкости. В этом случае избыток свободной энергии  $F_s$  на поверхности площадью  $A$ , содержащей  $N_s$  молекул, выражается в форме

$$-\frac{F_s}{N_s kT} = \ln \psi_s \left( \frac{kT}{\epsilon_0} \frac{A}{N_s r_0^2} \right),$$

где  $r_0$  — расстояние между молекулами, при котором межмолекулярная энергия равна  $\epsilon_0$ ;

$\psi_s$  — сложная, но универсальная функция от  $\left( \frac{kT}{\epsilon_0} \frac{A}{N_s r_0^2} \right)$ .

Следовательно, равновесие между жидкостью и газом возможно, когда  $\frac{A}{N_s r_0^2}$ , подобно  $\frac{V_m}{r_0^3}$ , есть универсальная функция от  $\frac{T}{T_{\text{кр}}} = \Theta$ .

Соответственно и  $\frac{F_s r_0^2}{kTA}$  — универсальная функция от  $\theta$ , но, так как для простых компонентов  $\sigma = \frac{F_s}{A}$ , то  $\frac{\sigma r_0^2}{kT}$  — универсальная функция от  $\theta$ .

В 1946 г. Я. Френкель [10] снова возвращается к вопросу о поверхностном натяжении, применяя метод Дебая для общего случая поверхности аморфного тела.

В окончательной формуле

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{2}{3} \sigma \alpha - \frac{\sigma \left( c_p - c'_v - \frac{3}{2} R \right)}{Q} - 0,84 \left( \frac{\rho}{M} \right)^{2/3},$$

где  $Q$  — скрытая теплота испарения;

$$\alpha = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT};$$

$c_p$  и  $c'_v$  — теплоемкости.

Отношения полученных расчетных значений  $\frac{d\sigma}{dT}$  с опытными составляют следующий ряд:

|        | H <sub>2</sub> O | Hg   | Pb   | Na   | Ag   | Br <sub>2</sub> | Ar   | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
|--------|------------------|------|------|------|------|-----------------|------|----------------|----------------|-------------------------------|
| Опыт   | 1,2              | 0,84 | 0,73 | 0,40 | 0,52 | 1,60            | 1,03 | 1,11           | 1,15           | 1,47.                         |
| Расчет |                  |      |      |      |      |                 |      |                |                |                               |

Совпадение можно считать удовлетворительным. К сожалению, этот расчет верен только для температур, далеких от критической. Отклонения расчетных чисел объясняются возможным влиянием поверхности на вращательные и внутренние свободы молекулы, что не учитывалось при выводе формулы.

Е. Мещер [46] выступает в 1946 г. с новой формулой

$$\sigma = \frac{(u_0 - \beta T^2) N^{2/3}}{(V^{1/3} - l)^2},$$

полученной из уравнения Гельмгольца.

В случае равенства молярных объемов веществ в объеме жидкости и на поверхности

$$\sigma(V)^{2/3} = (u_0 - \beta T^2) N^{2/3},$$

где  $V$  — молекулярный объем;

$l$  — поправочный коэффициент;

$\beta$  — определяется равенством  $F = u_0 - \beta T^2$  ( $F$  — изменение свободной энергии).

Насколько хорошие совпадения с опытом дает эта новая формула, неизвестно.

Н. А. Трифонов [9] анализировал данные о величине температурного коэффициента поверхностного натяжения и доказал, что даже в случае нормальных жидкостей поверхностное натяжение как функция  $T$  выражается всегда кривыми (а не прямыми) линиями, вогнутыми к оси  $T$ . В случае ассоциированных жидкостей кривая обращена выпуклостью в сторону оси  $T$ . Обычная линейная зависимость  $\sigma$  от  $T$  объясняется влиянием слабой ассоциированности молекул.

Исходя из уравнения межмолекулярного взаимодействия, Р. Меригу вывел уравнение для  $\sigma$  [47].

Выражение  $K_{\text{Этв\ddot{е}ша}}$  получило форму

$$K = -1,8 \cdot 10^{32} \left( \frac{\rho}{M} \right)^{2/3} r_1^4,$$

где  $r_1$  — неизменяемый радиус молекулы;

$\rho$  — плотность жидкости.

Таким образом,  $K$  должна варьировать с температурой вместе с небольшими вариациями величины  $r_1$ . Для объяснения отклонений  $K$  от 2,12 Р. Меригу не считал необходимым привлечение диссоциации.

Последними из известных по данному вопросу работ являются работы А.Х. Брегера и А. А. Жуховицкого [1], посвященные поверхностному натяжению металлов.

На основе волновой механики выводится

$$\sigma = 5,64 \cdot 10^4 \left( \frac{\rho}{A} \right)^{4/3}$$

где  $\rho$  — плотность электронного газа;

$A$  — атомный вес.

Отклонения вычисленных значений  $\sigma$  металлов от опытных лежат в пределах  $\frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{оп}}}$  от 1,65 до 3,6.

Таким образом, приведенный обзор истории и современного положения уравнения Этвёша дает возможность заключить, что универсальность величины  $K$  отрицается или ограничивается веществами, не склонными к ассоциации с дипольными моментами, равными нулю. В то же время хорошо известно, что пониженное значение  $K$  характеризует металлы и соли (галиды щелочных металлов), когда ассоциацию атомов или ионов трудно предполагать.

Как указано, возможность расчета степени ассоциации по величине  $K$  теперь отрицается, или во всяком случае такой метод расчета не пользуется доверием. Причиной отклонения величины  $K$  от значения, объявленного Р. Этвёшем универсальным, считается ориентировка молекул в поверхностном слое и, возможно, ассоциация.

Некоторые исследователи [3, 32, 34], указывая на третью причину отклонения, разрушают всю работу Р. Этвёша.

Они полагают необходимым заменить молярный объем жидкости величиной молярного объема вещества в поверхностном слое. Так, Катаяма вместо  $V_{\text{ж}}$  вводит величину  $(d_{\text{ж}} - d_{\text{г}})^{-1}$ . Х. Баккер предлагает вместо  $V_{\text{ж}}$  подставлять среднее значение из трех корней уравнения Ван дер Ваальса (метастабильное состояние). Л. И. Герасимов увеличивает объем жидкости вдвое.

Таким образом, уравнение Этвёша за 60 лет своего существования не выдержало огромного числа испытаний и, казалось, должно бы прекратить свое существование. Однако только немногие авторы, забывая об этом уравнении, ограничиваются смутным изложением его по Оствальду. Большинство исследователей прилагает много труда к усовершенствованию этого уравнения, анализируют его и пытаются найти более правильную форму связи поверхностного натяжения с температурой и составом.

Если четверть века назад уравнение Этвёша имело чисто теоретическое значение, то теперь, когда на использовании свободной энергии поверхности жидкости построены отрасли техники огромного практического значения, например флотация, — необходимо ближе подойти к специфике этой формы энергии.

Проследим за содержанием уравнения Этвёша в его первоначальной форме, но ранее остановимся на механизме образования поверхностного слоя жидкости.

Бесспорными являются как будто следующие положения:

1. Поверхностный слой — место проявления свободной (потенциальной) энергии жидкости — возможен только в определенных условиях, обеспечивающих двухфазное равновесие — сосуществование жидкости и пара. Поэтому поверхностная энергия (поверхностное натяжение) не есть свойство самой жидкости, а только границы ее с паром. Отсюда возникает предположение только о косвенной, а не прямой связи поверхностной энергии с объемными свойствами жидкости.

2. Наиболее просто можно проследить формирование поверхностного слоя со стороны верхнего температурного предела существования этой границы, т. е. от критической температуры.

Молекулы пара в надкритическом состоянии, подобно свободным молекулам газа, обладают определенным числом степеней свободы в зависимости от своей конституции, а именно: 3 (одноатомные), 5 (двуатомные) или 6 (многоатомные). Переход свободно двигающихся молекул в поверхностный слой в первом приближении может рисоваться как частичная потеря свобод. Так, одноатомные молекулы в поверхностном слое теряют свободу поступательного движения вдоль нормали к поверхности. Эта потерянная свобода движения соответствует эквивалентному приросту потенциальной энергии молекулы.

У молекул двуатомных в поверхностном слое имеет место большая потеря свободы: молекула может принять определенную ориентировку — вдоль поверхности (лежа) или по нормали к поверхности. В первом случае из пяти свобод движения у молекулы сохраняются две свободы поступательного движения в поверхности и одна свобода вращения около оси, нормальной к поверхности вокруг центра тяжести молекулы. Кинетическая энергия потерянных свобод заменится эквивалентом потенциальной энергии. Второй случай (молекула, ориентированная вдоль нормали, если такое положение молекулы возможно как равновесное) приводит к потере трех свобод и соответственно большему приросту потенциальной энергии.

Молекулы многоатомные при ориентировке вдоль поверхности слоя теряют из шести две свободы, а при расположении вдоль нормали к поверхности — три свободы, сохраняя две свободы поступательного движения в поверхности слоя и одну свободу вращения около нормали к поверхности, если молекула имеет боковые цепи.

Соответствующий прирост потенциальной энергии для молекул различного строения может быть в первом приближении выражен через кинетическую энергию, связанную с потерянными свободами.

Обозначая через  $z$  число свобод молекулы в состоянии пара и через  $i$  число свобод в слое, видим, что, начиная от критической, на каждый градус падения температуры должен иметь место прирост потенциальной энергии молекулы, равный  $\frac{k}{2}$  для каждой потерянной свободы. Но прирост потекциальной энергии и есть прирост поверхностной энергии, поэтому

$$\frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{z-i}{2} k,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Интегрируем это уравнение в пределах от  $T_{кр}$  до  $T$ ;

$$\int_0^F dF = - \int_{T_{кр}}^T \frac{z-i}{2} k dT$$

или

$$F = \frac{z-i}{2} k (T_{кр} - T),$$

откуда

$$F N_0 = \frac{z-i}{2} R (T_{кр} - T),$$

где  $N_0$  — число Авогадро;

$R$  — газовая постоянная;

$FN_0$  — прирост потенциальной энергии одного моля, находящегося в поверхностном слое.

Пользуясь общепринятыми обозначениями:

$$F N_0 = \sigma S_m,$$

где  $\sigma$  — поверхностная энергия единицы площади;

$S_m$  — площадь слоя, занятая молеми,

получаем уравнение Этвёша в форме

$$\sigma S_m = \frac{z-i}{2} R (T_{кр} - T)^*,$$

где  $R$  выражается в эргах на моль градусов.

Перейти к форме уравнения Этвёша можно только в предположении, что молекула внутри жидкости и в поверхностном слое сохраняет свое поперечное сечение постоянным, что мыслимо, вообще говоря, только в случае вполне изометричных молекул, а также при условии равенства свободных объемов внутри жидкости и в поверхностном слое. Надо, конечно, предполагать, что образуется монослой. Положим, что объем одной молекулы  $V$ , тогда площадь, которую она займет в поверхностном слое,

равна  $V_0^{2/3}$ , а  $S_m = V_0^{2/3} N_0$ , но  $V_0 = \frac{M}{N_0 d_{ж}}$ , если  $M$  — молекулярный вес и

$d_{ж}$  — плотность жидкости и, следовательно,

$$S_m = \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} N_0^{1/3}.$$

Подставляя в полученное уравнение это выражение  $S_m$ , имеем уравнение Этвёша \*

$$\sigma \left( \frac{M}{d_{ж}} \right)^{2/3} = \frac{z-i}{2} R N_0^{-1/3} (T_{кр} - T).$$

Как видим, место константы Этвёша занимает величина

$$\frac{z-i}{2} \frac{8,31 \cdot 10^7}{(6,02 \cdot 10^{23})^{1/3}} = \frac{z-i}{2} 0,985 \text{ эрг/1}^\circ \cdot \text{моль}$$

---

\* Предложенное уравнение по праву следует называть уравнением Этвёша — Белоглазова, так как оно отличается от первоначального уравнения своим содержанием, имеет более широкую область приложения и другую константу (Ред.).

Следовательно, в общем случае константа Этвёша не есть универсальная постоянная и должна меняться вместе со строением, формой молекул, а также расположением (ориентировкой) молекулы в слое. Однако пределы колебания константы ограничиваются числами, кратными 0,985 — от  $0,5 \times 0,985$  до  $1,5 \times 0,985$  для всех веществ. Этот вывод находится в полном согласии с теорией Н. Адама [37].

Так как ассоциация молекул сопровождается одновременным изменением как площади на моль, так и способа ориентировки, то, вообще говоря, применение константы для оценки ассоциации молекул без знания расположения молекул в слое не дает надежных результатов.

Итак, предположение Р. Этвёша об универсальности его уравнения не подтвердилось, но уравнение обладает, однако, значительным содержанием, которое вскрывается, если обратить задачу и вместо вычисления константы Этвёша использовать это уравнение для вычисления площади, занимаемой молекул или молекулой жидкости (вещества) в поверхностном слое.

Если закон Этвёша

$$\sigma S_m = K (T_{кр} - T)$$

верен, т. е. свободная энергия моля вещества в поверхностном слое есть универсальная линейная функция абсолютной температуры, то частное

$$\frac{T_{кр} - T}{\sigma} = \frac{\Delta T}{\sigma}$$

во всех случаях и для всех жидкостей есть величина прямо пропорциональная молярной площади вещества в поверхностном слое, т. е. прямо пропорциональная площади, занятой молекул вещества в поверхностном слое.

Характер изменения  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  при повышении температуры отражает поэтому вариацию площади на моль вещества.

В общем случае, когда строение молекулы не изменяется, повышение температуры влечет за собой закономерное увеличение молярной площади за счет увеличения амплитуды колебаний молекул в слое при возрастании температуры. Закономерность этого увеличения площади, понятно, должна быть сложной функцией температуры, т. е. кривые  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  должны быть возрастающими по сложному закону при повышении температуры.

Если молекулы меняют свое строение, например диссоциируют с возрастанием температуры, то площадь на один моль в поверхностном слое должна уменьшаться, так как одна вновь образованная более простая по составу и строению молекула занимает меньшую площадь, чем сложные, преобладающие при более низких температурах. В итоге, явление диссоциации ассоциированных молекул будет указываться кривыми  $\frac{\Delta T}{\sigma}$ , наклонными к оси абсцисс в сторону более высоких температур.

Падение  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  с ростом температуры ограничивается точкой минимума, за которой падение площади за счет диссоциации перекрывается увеличением той же площади, обязанным повышению температуры. Следовательно, при достаточно широком диапазоне температур ассоциированные

жидкости должны давать  $\frac{\Delta T}{\sigma} = f(T)$  в виде полого падающих кривых с минимумом и затем резко поднимающихся вверх (в сторону более высоких значений  $\frac{\Delta T}{\sigma}$ ).

Таким образом, величина  $\frac{\Delta T}{\sigma}$ , определяемая опытным путем, не содержащая никаких гипотетических параметров, однозначно указывает строение молекул жидкости и изменение его при более высоких температурах с большей уверенностью и наглядностью, чем отклонение константы Этвёша от нормального значения.

Необходимо помнить, что количественная оценка степени диссоциации по величине  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  требует знания (хотя бы для одной температуры) площади, занимаемой молекулами вещества в состоянии простых молекул (т. е. при степени диссоциации, равной единице). Простое сравнение наблюдаемого  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  и той же величины в предположении нормального поведения кривой  $\frac{\Delta T}{\sigma} = f(T)$  от низких температур дает только кажущуюся степень диссоциации, меньшую истинной.

На диаграммах (рис. 1—12) даны значения  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  как функции «приведенных температур» ( $\frac{T}{T_{кр}} = \theta$ ) для различных веществ, критическая температура которых известна<sup>1</sup>. Последнее требование значительно ограничило выбор числового материала.

Как показывает обзор приводимого графического материала, предлагаемый метод анализа строения поверхностного слоя весьма интересен.

1. *Сложные эфиры жирных кислот.* На рис. 1 приведены значения  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  для ряда эфиров жирных кислот, разбитые на четыре группы по кислотам. К сожалению, только для формиатов и ацетатов имеем по четыре-пять представителей с достаточно широким диапазоном температур. В двух других группах часто приходится ограничиваться отдельными точками.

Как показывают диаграммы, наиболее полные данные соответствуют правильному и единообразному для всех эфиров возрастанию значения молярных площадей. Единообразие настолько хорошо выдерживается, что все нанесенные по точкам кривые вычерчены одним участком лекала. Исключение представляет только эфир  $\text{CH}_3\text{COO} \cdot i\text{-C}_4\text{H}_9$ , что указывает на вероятную ошибочность использованного числового материала (Справочник Технической энциклопедии). Во всех случаях переход к следующему, вышшему, числу ряда сопровождается правильным и почти одинаковым приростом значения  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  (а следовательно, и площади на моль) на каждое новое звено  $\text{CH}_2$  в цепи.

Изомеры кислот дают кривые, слегка отклоняющиеся от нормальных. Изомеры спиртового остатка дают меньшие отклонения, хотя для окончательного заключения материала недостаточно.

<sup>1</sup> Основой построения диаграмм служили данные Справочника Технической энциклопедии, использованные практически полностью. (Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. X).

Вычисленные средние значения частного  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  для изомеров (изомеры кислот НСООН исключены) дают правильный ряд чисел, представляющих

$\Delta T/\sigma$

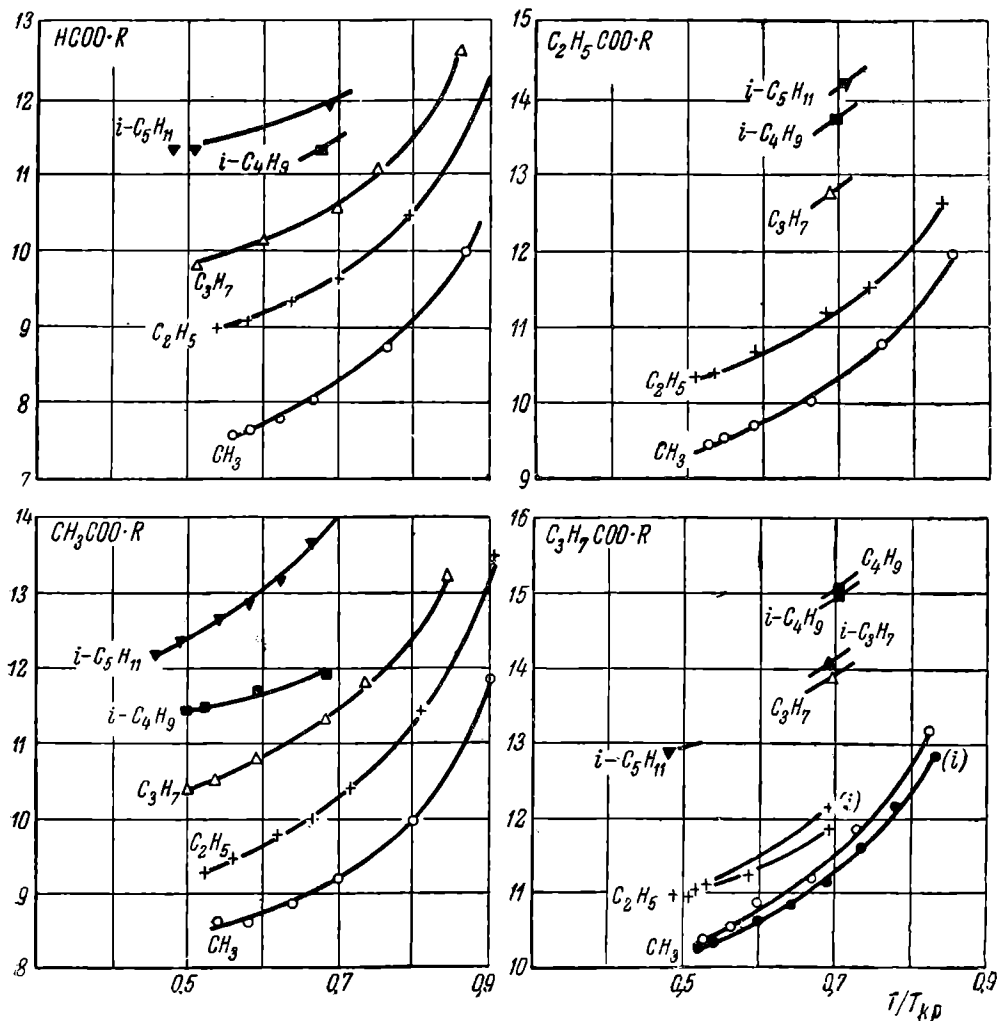


Рис. 1. Сложные эфиры жирных кислот

линейную функцию числа атомов углерода (или молекулярного веса). Эти средние значения (кружки на рис. 2) удовлетворяют уравнению

$$\frac{\Delta T}{\sigma} = 1,08x + 6,$$

где  $x$  — число атомов углерода в молекуле.

Уравнение отвечает, понятно, только изомерам до  $C_9H_{18}O_2$  — высшим из учтенных.

Так как значение константы Этвёша для членов ряда, несомненно, — универсальная постоянная, то приведенная зависимость должна читаться так: изомеры ряда эфиров имеют в поверхностном слое молярные пло-

щади, единообразно возрастающие при увеличении числа атомов углерода в молекуле изомера.

Этот результат находится в противоречии с гипотезой Ленгмюра о вертикальном расположении молекул в поверхностном слое, ибо ориентированные вдоль нормали к границе жидкость — газ молекулы разной длины цепей должны были бы занимать одинаковые площади в слое. На деле же переход от низшего изомера к следующему высшему, сопровождаемый приростом длины цепи на новое звено  $\text{CH}_2$ , увеличивает на

$$\left(\frac{T_{\text{кр}} - T}{\sigma}\right)_{\text{ср.зн.}}$$

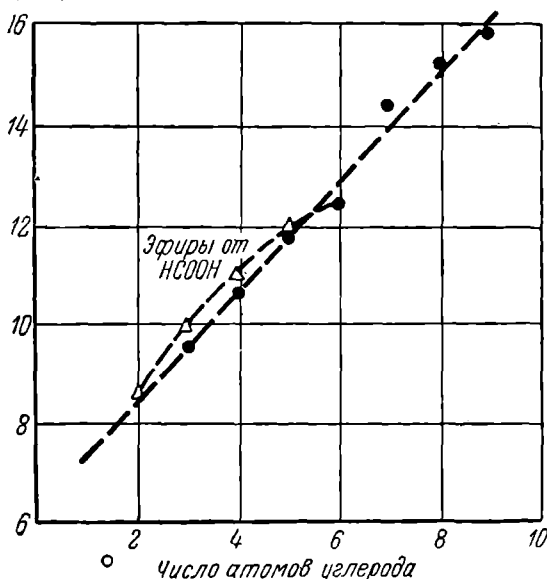


Рис. 2. Средние значения  $\frac{T_{\text{кр}} - T}{\sigma}$  для изомеров ряда эфиров жирных кислот при  $T_{\text{кр}} = 0,70$

формиа́ты представляются наиболее несимметричными вдоль цепи. Водородный атом, прилегающий к ядру молекулы (карбоксильной группе), не уравнивает грузную цепь спиртового радикала, и молекула, лежа в поверхности слоя, вращается около центра тяжести, который лежит у первых членов ряда близко от ядра, со стороны спиртового радикала, что соответствует преувеличенному радиусу описываемого диска — большей площади. По мере увеличения длины спиртового радикала центр тяжести молекулы постепенно смещается к середине и влияние асимметрии формиатов сглаживается.

Располагая знанием ориентировки молекул, а также показаниями кривых  $\frac{\Delta T}{\sigma} = f(T)$  на отсутствие у эфиров ассоциации, константе Этвёша можно придать определенное числовое значение и найти действительные молярные площади эфиров.

Подставляя в равенство

$$S_m = \frac{z-i}{2} R \frac{\Delta T}{\sigma}$$

$$z = 6, \quad i = 3, \quad R = 8,31 \cdot 10^7,$$

1,08 К площадь, занимаемую молекул на поверхности жидкости.

Своеобразно поведение молекул эфиров муравьиной кислоты. Как видно на рис. 2, величина площади на моль формиата состава  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  резко увеличена по сравнению с молярными площадями эфиров того же состава от кислот  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ . У изомеров состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  отклонение формиата сохраняется, но абсолютная величина его становится меньшей. Для изомеров  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  специфика формиата, если верить табличным данным, совершенно исчезает.

Эти факты еще раз указывают на ориентировку молекул эфира вдоль поверхности (лежа). Среди всех эфиров

получаем молярные площади эфиров

$$S_m = 1,25 \cdot 10^8 \frac{\Delta T}{\sigma} \text{ см}^2/\text{моль}$$

или

$$\frac{1}{N_0} S_m = \omega = 2,07 \cdot 10^{-16} \frac{\Delta T}{\sigma} \text{ см}^2/\text{молекула}.$$

Результаты такого подсчета для эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Изомеры                                       | Число<br>изомеров | Приведенные температуры                 |       |            |
|-----------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|-------|------------|
|                                               |                   | 0,5                                     | 0,6   | 0,8        |
|                                               |                   | молярные площади, см <sup>2</sup> /моль |       |            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 1                 |                                         | 16,0  | 18,8       |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 1                 |                                         | 17,3  | 20,8       |
| (HCOOR)                                       | 1                 |                                         | 18,9  | 21,55      |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 2                 |                                         | 20,0  | 23,45      |
| (HCOOR)                                       | 1                 | 20,2                                    | 21,6  | 24,2       |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 5                 | 21,5                                    | 22,25 | 25,9       |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 2                 | 22,8                                    | 23,6  |            |
| C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 5                 | 25,6                                    | 27,0  |            |
| C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 4                 |                                         | 30,8  | (n = 0,70) |
| C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 2                 | 28,2                                    | 30,2  |            |

Аналогичные результаты получены по данным Ф. Иегера [28] для очень сложных по строению эфиров циануксусной кислоты (рис. 3, сплошные линии) и ацетилюксусной (пунктирные линии).

Не располагая знанием критических температур, мы использовали в этом случае уравнение Этвёша в его первоначальной форме

$$\sigma (MV_{\text{ж}})^{2/3} = K_{\text{Этвёша}} (T_{\text{кр}} - T),$$

откуда приближенно можно полагать, что

$$\frac{\Delta T}{\sigma} \approx \frac{(MV_{\text{ж}})^{2/3}}{K_{\text{Этвёша}}}.$$

Ошибка, происходящая от замены истинных молярных площадей в поверхностном слое величиной  $(MV_{\text{ж}})^{2/3}$ , должна, вероятно, сохраняться постоянной в пределах ряда гомологов. Данные рис. 3, конечно, не могут сравниваться количественно с величинами  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  эфиров жирных кислот, приведенными на рис. 1. Сравнение возможно только чисто качественное.

2. *Простые эфиры.* Простые эфиры, включая и эфиры фенила (анизол, фенол), а также окись этилена, не обнаруживают ассоциации, так как кривые рис. 4 имеют побег, аналогичный нормальной кривой этилового эфира. Углеводородные цепи лежат в плоскости слоя.

3. *Анилин и гомологи.* Небольшое число использованных данных указывают на тангенциальное расположение цепей и, возможно, небольшую ассоциацию (рис. 5). Для точной оценки степени ассоциации данных опыта недостаточно, так как кривые обрываются уже при низких значениях приведенных температур. Пунктиром на рис. 5 нанесены четыре кривых для нормальных жидкостей. Наблюдаемое расхождение между ними и кривыми для анилинов, возможно, лежит в пределах погрешности экспериментов.

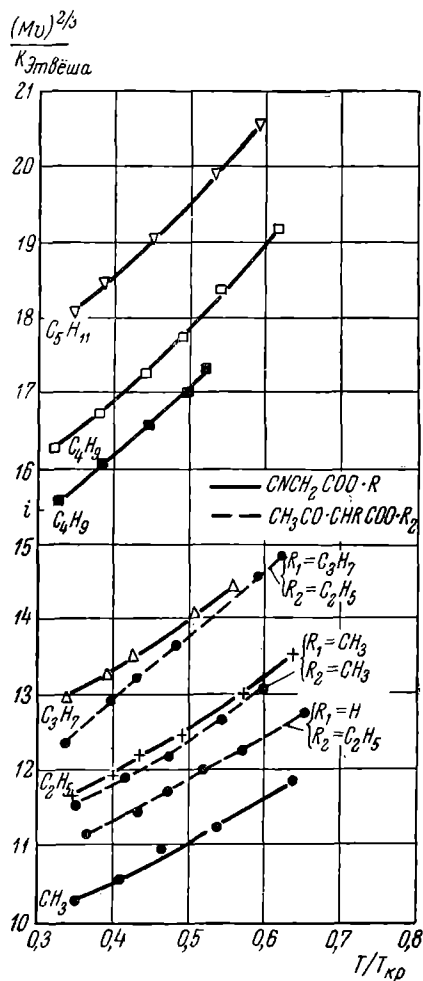


Рис. 3. Эфиры циануксусной и ацетиуксусной кислот

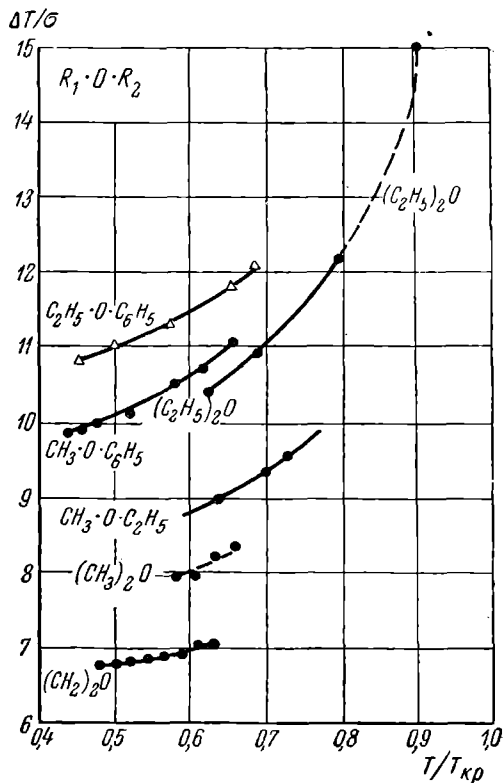


Рис. 4. Простые эфиры

4. *Вода и предельные спирты.* Эти соединения в большинстве весьма резко диссоциируют при повышении температуры. Для всех спиртов — от метилового до амилового — по таблицам Справочника Технической энциклопедии получены кривые, пологопадающие в сторону высоких температур (рис. 6). Для двух из них (метилового и этилового) табличные данные доведены до  $0 > 0,9$  и, как показывает диаграмма, для обоих спиртов кривые  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  обладают четким минимумом около значения 0, равного 0,88 у этилового и 0,85 у метилового спирта. Наличие такого минимума должно быть объяснено компенсацией падения молярной площади

за счет диссоциации молекул увеличением площади, обязанным повышению температуры. Конечно, нет достаточных оснований полагать, что в точках минимума диссоциация достигает предельного значения, поэтому кривые не дают возможности вычисления истинной степени диссоциации.

Небольшое число точек для нормального октилового спирта по данным Справочника Технической энциклопедии лежат на восстающей кривой, т. е., если эти данные верны, то октиловый спирт — нормальная жидкость.

Здесь же (рис. 6) проведена кривая для фенола, к сожалению, обрывающаяся на  $\theta$ , равном 0,65. Пологий побег кривой указывает на слабую ассоциированность фенола.

Данные для воды приведены в двух вариантах (опыты В. Рамзая и И. Шильдса [14—16], а также таблицы Справочника Технической энциклопедии). Ассоциированность молекул воды подчеркнута очень ясно, но, к сожалению, в нашем распоряжении пока нет данных измерений поверхностного натяжения воды до температур, близких к критической.

В качестве стандартной на рис. 6 пунктиром показана кривая нормальной жидкости — уксуснометилового эфира.

Рисунок, кроме того, показывает, что предельные спирты — первые четыре члена ряда — имеют молярные площади весьма близкие: на три звена цепи  $\text{CH}_2$  прирост величины  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  составляет всего около 1,25. Даже если принять за правильные значения  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  для *n*-октилового спирта, то на семь звеньев цепи  $\text{CH}_2$  получаем средний прирост  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  равным 0,5 на одно звено (при  $\theta = 0,05$ ).

Эту особенность спиртов можно объяснить только ориентировкой их молекул вдоль нормали к поверхностному слою. Молекулы первых двух спиртов строго выдерживают такую ориентировку, и поэтому площади их на моль при низких температурах точно равны друг другу. По мере удлинения цепей строго перпендикулярное к слою положение молекул делается неустойчивым, и молекулы вращаются около нормали к поверхностному слою, описывая конус, что и дает прирост молярной площади. Угол конуса тем больше, чем длиннее углеводородная цепь, и, возможно, что у октилового спирта молекулы вращаются уже в самой плоскости слоя. Понятно, что сближение молярных площадей низших и высших спиртов обязано, частично по крайней мере, большей ассоциированности молекул первых членов ряда.

Еще яснее особенности спиртов видны на сводной диаграмме (рис. 7), где пунктиром нанесены величины  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  для эфиров жирных кислот ( $\text{HCOOCH}_3$  и ацетаты  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *i*- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ). Пунктирные

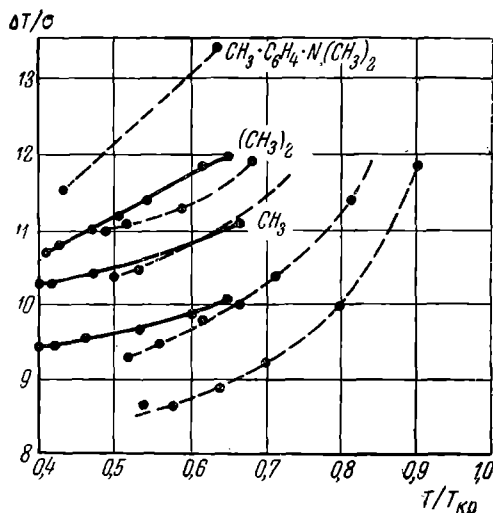


Рис. 5. Анилин и его гомологи  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  — диметилпроп-толуидин

линии служат как бы сеткой для нормальных веществ по Р. Этвёшу, т. е. веществ неассоциированных. Действительно, сплошная линия для бензола на всем протяжении сливается с кривой для этилацетата. Кривая этилового эфира совершенно аналогична двум смежным кривым для этил- и пропилацетатов.

Любопытно, что такое сложное вещество, как паральдегид  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ , дает кривую, строго параллельную и почти совпадающую с кривой бутилацетата.

5. Кислоты. По материалам Справочника Технической энциклопедии величины  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  можно было отобрать только для немногих кислот от  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  (рис. 8). Для муравьиной кислоты использо-

ваны данные Ф. Иегера [28]. Критическая температура найдена экстраполяцией кривой  $\sigma = f(T)$ . Для минеральных кислот приводятся расчеты по опытам Б. Стилла, Д. Макинтоша и Е. Арчибалда [21].

Из перечисленных кислот муравьиная проявляет резкую диссоциацию (наклон кривой вниз). Четко сказывается явление диссоциации в случае уксусной кислоты и более вяло — у смежных высших гомологов  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ . Следующий член ряда —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ , по приведенным данным, не ассоциирован.

Для заключения о диссоциации минеральных кислот, имеющих данные опыта недостаточно. Намек на диссоциацию можно видеть только у  $\text{HCl}$ . О положении же молекул кислот в поверхностном слое диаграмма  $\frac{\Delta T}{\sigma}$

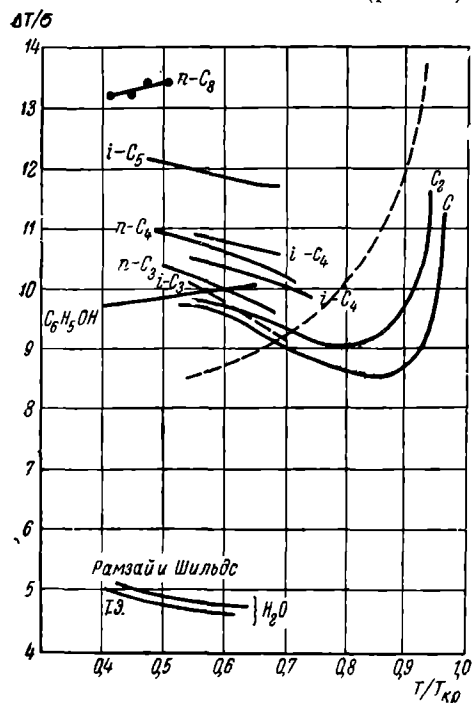


Рис. 6. Вода и предельные спирты

дает менее четкие показания, недостаточные для заключения. Резко уменьшенная площадь на моль муравьиной кислоты по сравнению с уксусной, а также быстрое сближение площадей при высших кислотах, вероятно, указывают на то, что молекулы муравьиной кислоты ориентированы нормально к слою, а остальные располагаются в наклонном к слою положении. Любопытно, что изомеры (*n*- и *i*-) масляной кислоты дают площади, точно совпадающие (одна кривая для обеих). Это также как будто указывает на наклонное положение молекул кислот.

6. Амины. Рис. 9 содержит величины  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  для ряда аминов. Побег кривых четко указывает на тангенциальную ориентировку молекул в слое, так как переход от монометиламина к монопропиламину сопровождается правильным приростом величины  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  на каждое звено  $\text{CH}_2$ . На двузамещенных аминах это сказывается так же ясно.

Кроме того, рис. 9 приводит к выводу, что амины представлены ассоциированными молекулами (пологий побег верхних кривых и наклон нижних кривых вниз, вправо). Ассоциация тем резче, чем ниже молекулярный вес амина. У дипропиламина и триэтиламина ассоциация незначительная. Для сравнения на диаграмме тонким пунктиром проведено пять кривых для неассоциированных эфиров.

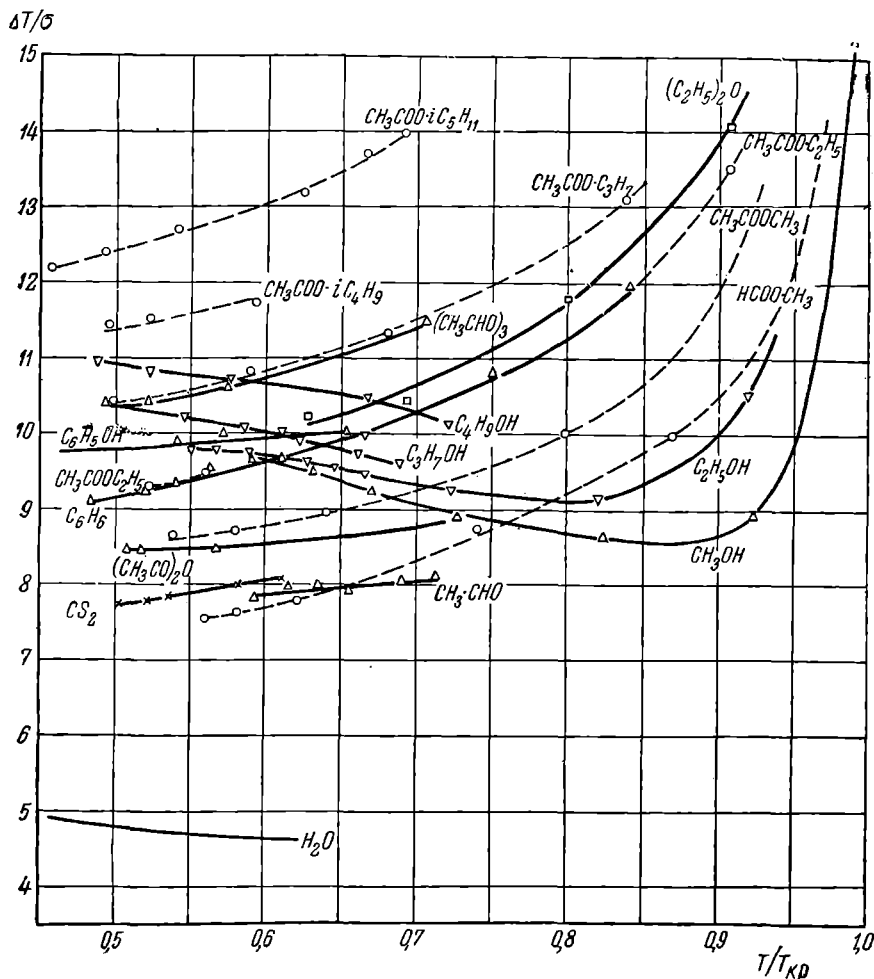


Рис. 7. Предельные спирты

Ассоциирующее действие групп, входящих в молекулу, хорошо иллюстрируется сводной диаграммой однозамещенных метана (рис. 10). В качестве эталонной здесь дана кривая метилформиата — изомера уксусной кислоты. К сильно ассоциирующим группам относятся в первую очередь OH и NH<sub>2</sub>. Действие COOH значительно слабее. Группы CN, SH, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ассоциации не вызывают. Гомологи бензола и его галоген-производные, согласно рис. 11, являются нормальными жидкостями.

Положение линий замещенных галогена четко указывает на правильное повышение молярной площади в ряду F < Cl < Br < J. В этот же ряд помещается, между бромом и йодбензолом, бензонитрил C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CN. Молярная площадь этого соединения чуть выше молярной площади бром-

бензола. Гомологи бензола — толуол, триксилол и тетраметилбензол, — для которых известна критическая температура, дают правильно возрастающий ряд молярных площадей.

Любопытно, что ксилолы дают площади, возрастающие в последовательности орто < мета < пара.

Других достоверных данных найти пока не удалось, но замечательно, что последняя отмеченная правильность молярных площадей для изомеров сохраняется и у других продуктов замещения в ряду бензола, если

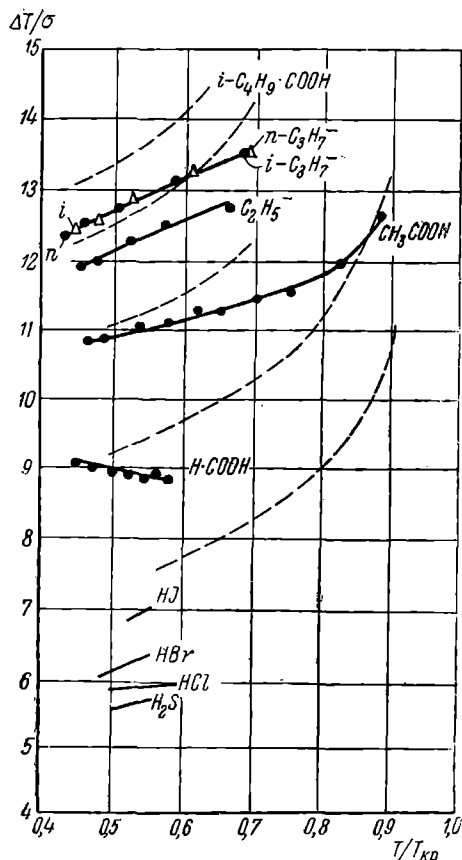


Рис. 8. Кислоты

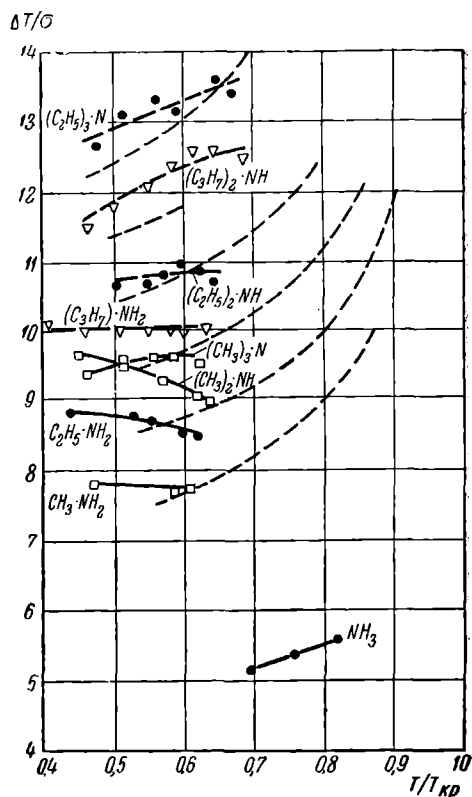


Рис. 9. Амины

воспользоваться при подсчетах величиной критической температуры, вычисленной по правилу Гульберга.

Другие производные бензола — фенол, крезолы (*o*-, *m*-, *p*-) и тимол [*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)CH<sub>3</sub>] — обнаруживают четкую диссоциацию молекул с повышением температуры. Наиболее резко это явление сказывается на феноле, *m*-крезоле, *p*-крезоле и особенно на тимоле (рис. 11).

Амин обнаруживает более вялую диссоциацию сравнительно с перечисленными ароматическими спиртами. Вхождение группы CN в молекулы (бензонитрил) не влечет заметной ассоциации жидкости. Ароматические эфиры — этилвенил и метилфенил — дают кривые, отвечающие нормальным жидкостям.

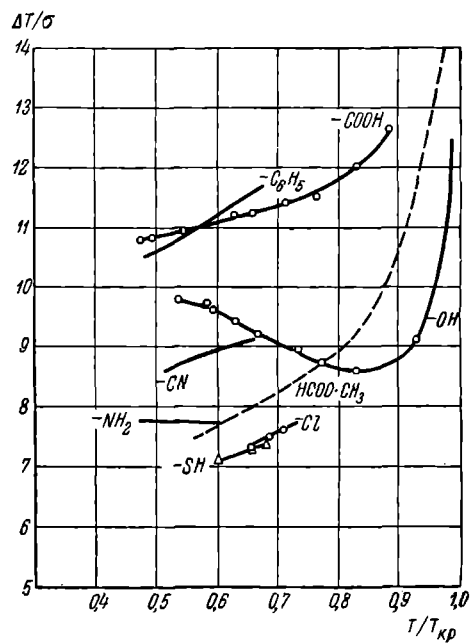


Рис. 10. Однозамещенные метана

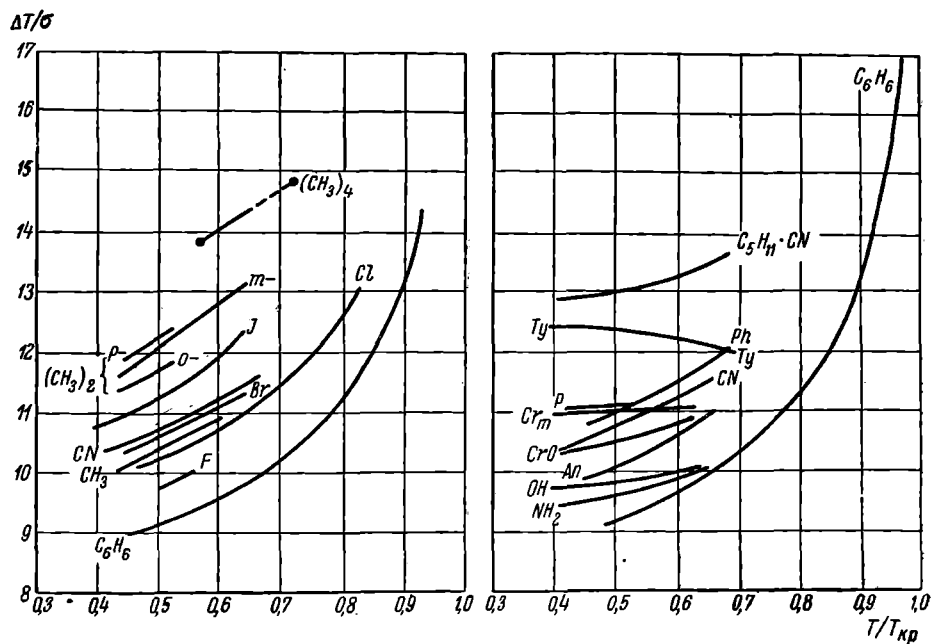


Рис. 11. Бензол и его производные

7. Циклические молекулы. На рис. 12 сопоставлены кривые  $\frac{\Delta T}{\sigma}$  раз-

личных жидкостей с циклическими молекулами. Так как бензол является по рис. 7 нормальной жидкостью, то по виду кривых для пиридина, циклогексана, нафталина и хинолина следует, что и эти соединения представляют нормальные жидкости. Кривая для тиюфена кажется сомнительной, так как ее уклон слишком велик, что может, однако, свидетельствовать

$\Delta T/\sigma$

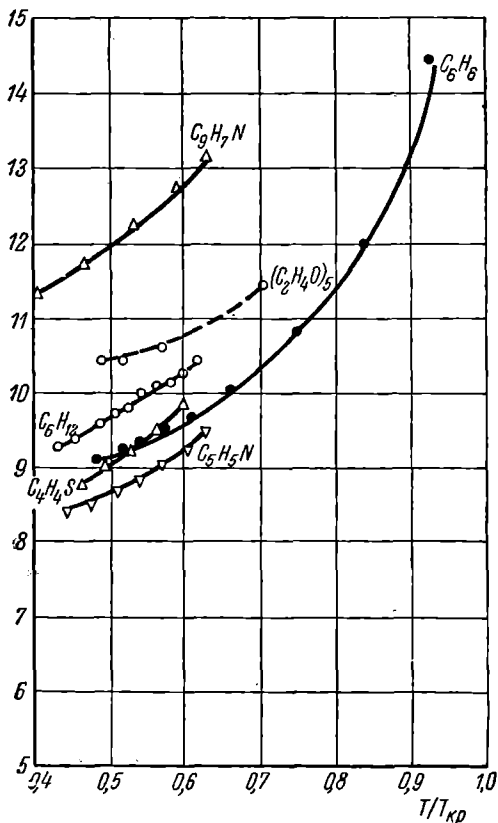


Рис. 12. Циклические соединения

о возможном растяжении кольца при повышении температуры. Для всех приведенных жидкостей по аналогии с бензолом следует заключить, что кольца располагаются в поверхностном слое тангенциально. Остается непонятным, почему двойные кольца нафталина и хинолина дают кривые, которые лежат не так далеко от кривой бензола, как можно было бы ожидать. Отклонение это может быть обязано ошибочности определений критических температур нафталина и хинолина (преуменьшенные  $T_{кр}$ ).

### Заключение

$$\text{Функция } \frac{T_{кр}-T}{\sigma} = f\left(\frac{T}{T_{кр}}\right)$$

может служить для установления ассоциированности молекул жидкости.

Расположение кривых, изображающих изменение  $\frac{T_{кр}-T}{\sigma}$

в зависимости от  $\frac{T}{T_{кр}}$  для по-

следовательных членов какого-

нибудь ряда веществ с одинаковыми группами, дает надежное указание на ориентировку молекул в поверхностном слое. Вопреки гипотезе Ленгмюра, молекулы большинства органических веществ располагаются в поверхностном слое чистых жидкостей так, что цепи лежат в плоскости слоя, вращаясь в ней около центров тяжести. Наиболее типично выражена такая ориентировка молекул у сложных и простых эфиров. Предполагавшаяся Ленгмюром ориентировка молекул нормально к поверхности слоя четко выражена только у спиртов низкого молекулярного веса. Переход к высокомолекулярным спиртам приводит к молекулам, лежащим в плоскости слоя.

Постоянная уравнения Этвёша является функцией универсальной только для молекул одного строения и одинаковой ориентировки в поверхностном слое. Для одноатомных молекул значение константы Этвёша должно быть близко к 0,5, если принимать при расчетах истинную пло-

щадь, покрываемую молекулой в слое. Для двуатомных и полиатомных молекул константа может принимать значение 0,98 или  $1,5 \times 0,98$  в зависимости от ориентировки.

Вместо уравнения Этвёша следует применять уравнение молярной поверхностной энергии вещества в границе жидкость — пар (газ)

$$\sigma S_m = \frac{z-i}{2} R (T_{кр} - T),$$

где  $S_m$  — молярная площадь вещества, находящегося в поверхностном слое;  
 $z$  — число свобод молекулы в газе (парах);  
 $i$  — число свобод молекул в слое;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная, *эрг*;  
 $T_{кр}$ ,  $T$  — температуры, критическая и опыта;  
 $\sigma$  — удельная свободная поверхностная энергия вещества, *эрг/см<sup>2</sup>*.

Это уравнение приложимо только в области температур, при которых остается справедливым нормальный закон распределения энергии. Для сниженных газов (очень низкие температуры) уравнение не применимо в такой простой форме.

Располагая знаниями величины  $\frac{\Delta T}{\sigma}$ , можно вычислять по этому уравнению истинные площади, занятые молекулами в поверхностном слое. Такой расчет дает наиболее достоверные результаты для молекул, ориентированных в крайних положениях (нормально к поверхности или вдоль ее).

Любопытно, что для этилового спирта при обычной температуре ( $\frac{T}{T_{кр}} = 0,57$ ) расчет дает

$$\frac{\Delta T}{\sigma} = 9,77,$$

$$S_m = 2,07 \cdot 10^{-16} \cdot 9,77 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 120 \cdot 10^7 = 0,12 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{моль}.$$

В то же время Е. А. Гуггенгейм и Н. Адам [48] косвенным путем нашли площадь  $0,12 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{моль}$ , т. е. совпадающую с величиной, полученной нами. Ван-Риссельберг [49] полагал, что для этилового спирта

$$S_m = 0,45 \cdot 10^{10} \text{ см}^2,$$

что значительно отклоняется от найденной выше площади, занятой молекулами спирта в поверхностном слое.

Аналогичные подсчеты, сделанные для ряда разнообразных веществ, сведены в табл. 2 и сопоставлены с результатами расчетов других авторов.

Для возможной правильности сопоставления размеров площадей, различно меняющихся с температурой, выбрана одна и та же приведенная температура 0,575, для которой имеется наибольшее число точек.

Близость полученных результатов наиболее достоверным данным, полученным другими путями, указывает на правильность избранного нами пути.

Таблица 2

| Вещество                      | Площадь $\omega \times 10^{16}$ , вычисленная нами по поверхностному натяжению $\text{см}^2$ | Диаметр молекулы, рассчитанный по формуле $d = \sqrt{1,27 \omega}$ $\text{см} \cdot 10^8$ | Диаметры молекулы $10^8, \text{см}$          |                                                              |              |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------|
|                               |                                                                                              |                                                                                           | максимальный по вязкости при высоких $T$ [8] | минимальный по молекулярному объему жидкости; низкие $T$ [8] | по Юнгу [36] |
| He                            | 6,90                                                                                         | 2,97                                                                                      | 1,96                                         | 4,0                                                          | 1,35         |
| Ne                            | 2,35                                                                                         | 2,73                                                                                      | 2,35                                         |                                                              | 2,58         |
| Ar                            | 3,30                                                                                         | 2,25                                                                                      | 2,92                                         |                                                              | 3,08         |
| Hg                            | >2,25                                                                                        | >1,695                                                                                    |                                              | 2,58                                                         |              |
| H <sub>2</sub>                | 13,8                                                                                         | 4,2                                                                                       | 2,47                                         | 3,94                                                         | 1,05         |
| N <sub>2</sub>                | 11,5                                                                                         | 3,77                                                                                      | 3,18                                         | 4,23                                                         | 3,27         |
| O <sub>2</sub>                | 10,0                                                                                         | 3,57                                                                                      | 2,98                                         | 3,88                                                         | 3,10         |
| Cl <sub>2</sub>               | 14,1                                                                                         | 4,25                                                                                      | 3,7                                          | 3,68                                                         | 3,62         |
| Br <sub>2</sub>               | 14,5                                                                                         | 4,3                                                                                       | 4,04                                         |                                                              | 3,75         |
| CO                            | 10,82                                                                                        | 3,72                                                                                      | 3,20                                         | 4,25                                                         | 3,27         |
| CO <sub>2</sub>               | ~15                                                                                          | ~4,4                                                                                      | 3,32                                         | 4,6                                                          |              |
| H <sub>2</sub> O              | 12,7                                                                                         | 4,02                                                                                      | 2,72                                         | 2,71 (+4° C)                                                 |              |
| SO <sub>2</sub>               | 15,4                                                                                         | 4,44                                                                                      | 3,38                                         |                                                              |              |
| CCl <sub>4</sub>              | 27,7                                                                                         | 5,95                                                                                      | 3,8                                          | 5,38                                                         | 4,46         |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 25,75                                                                                        | 5,74                                                                                      | 4,1                                          | <5,3                                                         | 4,15         |

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брегер А. Х. и Жуховицкий А. А. Поверхностное натяжение металлов. ЖФХ, 1946, № 20, стр. 355—362.
2. Брегер А. Х. и Жуховицкий А. А. Поверхностное сгущение теплоемкости. ЖФХ, 1946, № 20, стр. 1459—1470.
3. Герасимов Л. И. Поверхностное натяжение и объемные свойства жидкостей. Ученые записки Московского университета, 1946, т. 86, вып. II, стр. 78—87.
4. Дорфман Я. Т. К теории поверхностного натяжения металлов. ДАН СССР, 1946, № 41, стр. 386—389.
5. Кистяковский В. А. Зависимость между коэффициентами, определяющими свойства жидкостей при температуре их кипения. Известия Петербургского политехнического института, 1904, № 1, стр. 425.
6. Самойлович А. Г. Электронная теория поверхностного натяжения металлов. ДАН СССР, 1945, № 46, стр. 403—405.
7. Семенченко В. К. и Покровский Н. Л. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. Успехи химии, 1937, т. VI, вып. 6, стр. 777—821.
8. Стюарт Г. Структура молекул. Гос. научно-техн. изд-во Украины, 1937.
9. Трифонов Н. А. Температурная зависимость поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей. Реф. сообщение о научных работах членов Всесоюзного химического об-ва им. Д. И. Менделеева. Изд. АН СССР, 1946, вып. II, стр. 9.

10. Френкель Я. и Губанов А. Зависимость поверхностного натяжения аморфных тел от температуры. ЖЭТФ, 1946, № 5, стр. 435.
  11. Эйкен А. Курс химической физики, т. I. ОНТИ, 1935, стр. 33.
  12. Mendeleef D. I. Compt. Rend., 1860, № 50, 51, 52, 97.
  13. Eötvös R. Ann. d. Phys. u. Chem., 1886, № 27, S. 448—59.
  14. Ramsay W. Shields J. Trans. Chem. Soc., 1893, № 63.
  15. Ramsay W. Z. Phys. Chem. 1894, 15, 98—16.
  16. Ramsay W. u. Aston E. Z. phys. Chem., 1894, № 15, S. 98—105.
  17. Siedentopf H. Wied. Ann. 1897, № 61, p. 235.
  18. Grunmach Z. Ann. d. Physik, 1900, № 3, S. 660.
  19. Einstein A. Ann. d. Physik, 1901, № 4, p. 513—523.
  20. Baly E. C. C. u. Donnan F. G. J. Chem. Soc. Lond., 1902, № 81, p. 907—923.
  21. Steele B. D., McIntosh D. u. Archibald E. H. Z. phys. Chem. 1906 № 55, S. 145—146.
  22. Hewitt J. T., Winmill J. F. J. Chem. Soc. Lond., 1907, № 91, p. 426.
  23. Lorenz R. u. Kaufler F. Bericht. d. deutsch. chem. Ges., 1908, № 41,, S. 3727.
  24. Dutoit P. et Mojoin P. J. Chim.-phys., 1909, № 7, p. 169—188.
  25. Walden P. Swinne R. Z. phys. Chem., 1912, № 79, S. 700—758.
  26. Walden P. u. Swinne R. Z. phys. Chem. 1913, № 82, S. 271—313.
  27. Lorenz, Liebmann, u. Hövher. Z. anorg. Chem., 1916, № 94. S. 301—304.
  28. Jaeger F. M. Z. anorg. allgem. Chem., 1917, № 101, S. 1—214.
  29. Kellas J. Chem. Soc., 1918, № 18, p. 903—922.
  30. Hutton K. W. S. Maas O. J. Am. Chem. Soc., 1929, № 51, p. 51—153.
  31. Edgar G. u. Galingaert G. J. Am. Chem. Soc., 1929, № 51, p. 1540—1550.
  32. Bakker H. Théorie de la couche capillaire plane de corps purs. Paris. Lib. Gouth. Villae, 1911.
  33. Born M. u. Courant R. Z. Phys. 1913, № 14, S. 731—740.
  34. Katayama. Tokio. Univ. Sci. R—p. IV, 1916, № 5.
  35. Langmuir I. Met. Chem. Eng., 1916, № 15, p. 468.
  36. Jung G. Z. phys. Chem., 1926, № 123, S. 281—302.
  37. Adam N. K. Phil. Mag. (Lond.), 1929, № 8, p. 539—547.
  38. Rideal E. K. An Introduction to Surface Chemistry. Cambridge, 1930.
  39. Lorenz. Z. Z. Electroch. u. angew. Chem. 1930, 36, S. 336—46.
  40. Hückel W. Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie. Leipzig 11 Aufl. 1931.
  41. Bakker G. Z. phys. Chem. 1922, № 104, S. 10.
  42. Van der Waals J. D. Z. phys. Chem., 1894, № 13, S. 711.
  43. Madelung E. Phys. Z., 1913, № 14, 16, S. 729—731.
  44. Brillouin M. Z. Compt. Rend., 1925, № 180.
  45. Guggenheim E. A. J. Chem. Physics, 1945, № 13, p. 253—261.
  46. Mezger E. Compt. Rend., 1946, № 222.
  47. Mérigoux R. Compt. Rend., 1946, № 222.
  48. Guggenheim E. A., Adam N. K. Proc. Roy. Soc. (Lond.), 1932, A, 139, p. 218.
  49. Van-Rieselberg J. phys. Chem., 1938, № 42, S. 1027.
-