

Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ

**О ТЕМПЕРАТУРНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ ПОВЕРХНОСТНОГО  
НАТЯЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 23 I 1950)

Вопрос о температурном коэффициенте занимает существенное место в разработанном Н. А. Трифоновым и его сотрудниками методе физико-химического анализа путем измерения поверхностного натяжения (1). Однако он не был до сих пор предметом систематического изучения.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения, взятый с обратным знаком,  $\gamma = -d\sigma/dT$ , представляет, как известно, энтропию образования единицы свободной поверхности жидкости.

В двойной жидкой системе величина температурного коэффициента должна определяться двумя важнейшими факторами. Одним из них является поверхностная активность одного из компонентов по отношению к другому (или величина адсорбции), изменяющаяся с температурой. Но этот фактор не характеризует взаимоотношения компонентов в поверхностном слое. Между тем, при образовании свободной поверхности могут происходить такие процессы, как распад ассоциированных молекул или, напротив, образование комплексов, химическое взаимодействие между компонентами. Эти процессы ведут к изменению свободной энергии поверхности и, следовательно, поверхностной энтропии. Поэтому вторым фактором, который следует принимать в расчет, является величина, аналогичная энтропии смешения растворов, но относенная к единице поверхности.

Рассмотрим влияние адсорбции. Очевидно, наибольшее значение этот фактор имеет в системах, где поверхностная активность высока и подвержена сильным изменениям с температурой.

Пусть на рис. 1 политерма  $\sigma$  первого компонента изображается прямой А. При исходной температуре поверхностное натяжение этого компонента равно  $\sigma_1$  и далее убывает с температурой. Для раствора, содержащего некоторое небольшое количество ( $c_2$ ) второго компонента, имеющего меньшее значение  $\sigma$ , поверхностное натяжение понижено на величину  $\Delta\sigma_1$ . Если бы величина адсорбции не изменялась с температурой, политерма раствора проходила бы параллельно

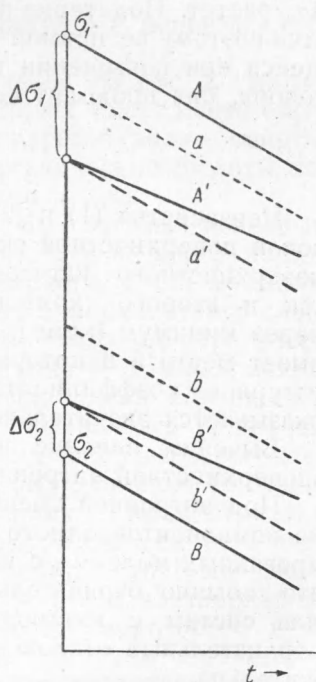


Рис. 1

политерме растворителя, как это показано прерывистой прямой  $a'$ . Фактически же адсорбция всегда уменьшается при повышении температуры, так что обуславливаемая ею величина  $\Delta\sigma_1$  при этом сокращается. Поэтому политерма раствора  $A'$  проходит более полого, чем политерма чистого растворителя \*. Но угловой коэффициент этих прямых представляет собой температурный коэффициент  $\gamma^*$  с обратным знаком. Поэтому полученное нами заключение можно сформулировать в виде неравенства

$$\frac{\partial \gamma^*}{\partial c_2} < 0. \quad (1)$$

Перейдем теперь к раствору, содержащему небольшое количество ( $c_1$ ) первого компонента, где, таким образом, растворителем является второй компонент, имеющий при исходной температуре поверхностное натяжение  $\sigma_2$ . Политерма чистого второго компонента изображается прямой  $B$ . Если бы в поверхностном слое концентрация равнялась, как и в объеме,  $c_1$ , то политерма изображалась бы пунктиром  $b$ . Но, вследствие отрицательной адсорбции, концентрация молекул первого компонента в поверхностном слое ниже и повышение поверхностного натяжения происходит на меньшую величину, а именно на  $\Delta\sigma_2$ . Но отрицательная адсорбция с повышением температуры уменьшается и  $\Delta\sigma_2$  растет. Политерма поверхностного натяжения раствора изображается поэтому не прямой  $b'$ , параллельной  $B$ , а линией  $B'$ , приближающейся при повышении температуры к пунктирной прямой  $b$ . Иначе говоря, она проходит более полого и

$$\frac{\partial \gamma^*}{\partial c_1} < 0. \quad (2)$$

Неравенства (1) и (2) показывают, что в двойной системе при высокой поверхностной активности кривая температурного коэффициента поверхностного натяжения понижается от ординат как первого, так и второго компонента и, следовательно, должна проходить через минимум (кривая  $\gamma^*$  на рис. 2)\*\*. Такой именно ход кривой и имеет место в некоторых системах, однако чаще зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения от концентрации оказывается значительно более сложной.

Выясним влияние второго из упомянутых факторов, а именно, «поверхностной энтропии смешения».

Под энтропией смешения понимают обычно энтропию образования из компонентов одного моля смеси. Для систем с распадом ассоциированных молекул, с положительными отклонениями от идеальности, это обычно отрицательная величина (см., например, (2)). Напротив, для систем с взаимодействующими компонентами, показывающих отрицательные отклонения от закона Рауля, энтропия смешения положительна.

Перенося эти положения по аналогии на поверхностный слой и относя энтропию к единице поверхности, мы должны прийти к следующему выводу. Поверхностным растворам с положительными отклонениями от идеальности (приводящими при понижении температуры в пределе к поверхностному расслаиванию (3)) должны быть свойственны отрицательные значения поверхностной энтропии сме-

\* В пределе эта политерма должна слиться с прямой  $a$ , проведенной для того воображаемого случая, когда концентрации в поверхностном слое и в объеме раствора равны. На рис. 1 температурный интервал может быть выбран достаточно малым, чтобы в случае криволинейных политерм вместо касательных рассматривать отрезки самих политерм.

\*\* При малой поверхностной активности на кривой  $\gamma^*$  — с минимума может и не наблюдаться.

шения  $\Delta\gamma$ . В двойной системе они проходят через минимум. Напротив, для систем, где в поверхностном слое наблюдается взаимодействие между компонентами, эта величина должна быть положительной. В таком случае наблюдается максимум  $\Delta\gamma$ . Не исключена возможность получения в отдельных системах одновременно и максимума и минимума на кривых  $\Delta\gamma$  (4).

В конечном счете величина температурного коэффициента  $\gamma$  в двойной системе определяется суммой  $\gamma^*$  и  $\Delta\gamma$ . Так как значения  $\gamma^*$  изображаются кривой с минимумом, то ясно, что при отрицательных  $\Delta\gamma$  мы получим изотерму  $\gamma$  с еще более глубоким минимумом. В случае же положительных  $\Delta\gamma$  мы получим сложную кривую, как это показано на рис. 2. Экспериментальный материал дает нам иллюстрацию обоих типов изотерм  $\gamma$ .

Примером кривых с глубоким минимумом являются изотермы  $\gamma$  изученных нами систем мезитилен — метиловый спирт, *p*-цимол — метиловый спирт, анилин — циклогексан и ряд других, в том числе и некоторых водных систем. Здесь положительные отклонения от идеальности приводят при понижении температуры к поверхностному расслаиванию.

Примером кривых  $\gamma$ , подобных изображенным на рис. 2, может служить большое число водных систем, в которых имеет место образование гидратов (вода — спирты, вода — органические кислоты, вода — ацетон и др.).

Было весьма полезным рассматривать  $\gamma$  не как функцию состава раствора, а как функцию состава его поверхностного слоя. Вследствие этого мы обратились к системе вода — этиловый спирт, для которой состав поверхностного слоя вычислялся рядом авторов. Нами использованы данные А. А. Жуховицкого (5), лишь при высоких концентрациях спирта отличающиеся от значений, найденных другими авторами (6, 7), и удовлетворившие нас в качестве некоторого приближения.

Для ряда растворов этой системы мы измерили поверхностное натяжение через каждые 5

градусов в интервале — 10 — + 60°. Температурный коэффициент вычислялся графически как взятый с обратным знаком тангенс угла наклона касательной к политерме  $\sigma$  при 25°. На рис. 3 изображен температурный коэффициент  $\gamma_{25}$  как функция молярной доли спирта в поверхностном слое. Кривая  $\gamma(x)$  в точности воспроизводит выведенный тип (рис. 2).

В случае метилового спирта, для которого состав поверхностного слоя также вычислен А. А. Жуховицким, мы не получили выраженного максимума, однако характер изменения  $\gamma$  тот же, что и в системе с этиловым спиртом. В обеих системах наибольшее отклонение

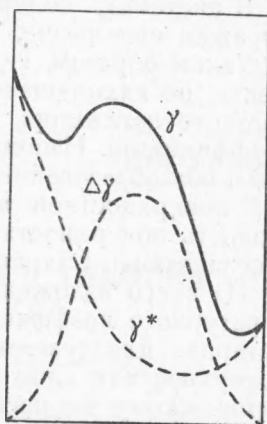


Рис. 2

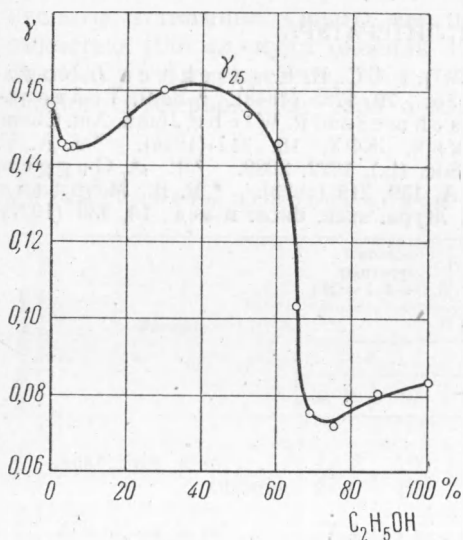


Рис. 3

величины  $\gamma$  от аддитивности\* близко к эквимолекулярному соотношению компонентов в поверхностном слое. Последнее кажется естественным, если полагать, что в поверхностном слое образуется гидрат за счет водородных связей.

В системах, содержащих более высокие гомологи, максимум  $\gamma$  выражен еще резче, чем в случае этилового спирта.

Таким образом, гидратация в растворах поверхностно-активных веществ, не находящая своего явного выражения на изотермах поверхностного натяжения, четко выявляется на кривых его температурного коэффициента. Напомним, что Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин<sup>(8)</sup> полагают образование гидратов в полных двойных системах с высокой поверхностной активностью необходимым, ибо иначе большая разность поверхностных натяжений компонентов должна привести к расслаиванию. Гидраты играют здесь роль «гомогенизаторов».

Из всего изложенного можно сделать вывод, что изучение температурного коэффициента поверхностного натяжения дает ценный материал для суждения о характере взаимоотношений компонентов в поверхностном слое и является необходимым дополнением к физико-химическому анализу по форме изотерм поверхностного натяжения. Политермические измерения поверхностного натяжения всех упомянутых систем были выполнены методом максимального давления образования пузырьков Кантора—Ребиндера<sup>(9)</sup> при участии Т. А. Гортовой, С. Г. Ганелиной и Е. Е. Сидоровой.

Химический институт им. А. Е. Арбузова  
Казанского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
20 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Трифонов, ДАН, **55**, 41 (1947). <sup>2</sup> С. В. Kretschmer, J. Nowakowska and R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc., **70**, 1785 (1948). <sup>3</sup> Б. Я. Тейтельбаум, ДАН, **65**, 303 (1949). <sup>4</sup> С. В. Kretschmer and R. Wiebe, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 1793 (1949). <sup>5</sup> А. А. Жуховицкий, ЖФХ, **18**, 214 (1944). <sup>6</sup> J. A. V. Butler and Wightman, Journ. Chem. Soc. (L.), **1922**, 2089. <sup>7</sup> E. A. Guggenheim and N. K. Adam, Proc. Roy. Soc., A, **139**, 219 (1933). <sup>8</sup> Р. В. Мерцлин, ЖОХ, **5**, 155 (1935). <sup>9</sup> П. А. Ребиндер, Журн. эксп. биол. и мед., **14**, 939 (1927).