

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Н. ЗАДУМКИН

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинъм 10 VII 1953)

Свободная энергия поверхности металла (поверхностное натяжение) во многих случаях, как, например, в процессах каталитической активности металлов, имеет важное значение. Однако в настоящее время более или менее точное значение величины коэффициента поверхностного натяжения σ известно только для свинца, олова, кадмия, ртути и некоторых других металлов в расплавленном состоянии. Что касается щелочных и тугоплавких металлов, таких как Ag, Cu, Au, Pt и т. п., то опытные данные для них имеют лишь ориентировочный характер, а результаты измерения σ различными авторами сильно разнятся между собой.

Экспериментальные методы определения коэффициента поверхностного натяжения металлов в твердом состоянии еще не разработаны. Существующие методы определения σ жидких металлов, являющиеся различными вариантами капиллярного метода, метода взвешивания капель, максимального давления пузырьков, и другие трудны по осуществлению в случае металлов.

Теоретические расчеты коэффициентов поверхностного натяжения металлов на основе идей Я. И. Френкеля⁽¹⁾, сделанные в работах^(2, 3), дают результаты, во многих случаях сильно отличающиеся от опытных данных.

Несколько лучшие совпадения для одновалентных металлов получаются в теории А. Г. Самойловича⁽⁴⁾, согласно которой главную роль в величине поверхностного натяжения играет кинетическая энергия электронов. Однако формулы А. Г. Самойловича для двухвалентных металлов (например, Zn и Cd) дает погрешность больше 100%.

Как в теории Я. И. Френкеля, так и в теории А. Г. Самойловича в окончательные формулы для σ входит среднее число свободных электронов на один атом металла, которое при вычислениях приходится брать ориентировочно. Попытки ввести в формулы А. Г. Самойловича для среднего числа свободных электронов на один атом металла значение, найденное из постоянной Холла, мало улучшили положение⁽⁵⁾.

Эти обстоятельства побудили некоторых авторов^(5, 7) искать связь поверхностного натяжения металлов с их другими физическими константами. Например, в⁽⁵⁾ приводится эмпирическая формула для определения коэффициента поверхностного натяжения через работу выхода электрона из металла и радиус иона; в⁽⁶⁾ показывается периодическая зависимость $1/\sigma$ от атомного номера, аналогичная зависимости атомных объемов, коэффициентов объемного расширения, обратных температур плавления и т. п. от атомного номера металла.

В данной работе мы устанавливаем связь поверхностного натяжения металлов с их теплотой сублимации. Свободная энергия единицы по-

верхности металла, зависящая от сил сцепления между частицами, должна быть связана с молярной теплотой сублимации, т. е. энергией, необходимой для диссоциации одного моля металла на свободные атомы.

Эта связь может быть установлена на основании следующих простых рассуждений. Частица на поверхности металла находится в не-

Таблица 1

Тип решетки	$f_{kv/2}$	f_{kv}	f_{ks}	f_s	f_v	β	k
Кубическая гранецен- трирован- ная . . .	8	12	8	2	4	1	1
Кубическая объемно- центриро- ванная .	4	8	4	1	2	1	1
Гексагональ- ная плот- но-упако- ванная .	9	12	6	1	2	$1,63^*$	$\sqrt{3}/2$

* Для Cd и Zn, как показывает опыт, β равно 1,89 и 1,86 (6).

котором силовом поле, величину которого естественно считать пропорциональной $L f_{kv/2} / f_{kv}$, где L — молярная теплота сублимации, $f_{kv/2}$ — координационное число поверхностного слоя (число ближайших соседей у частицы, расположенной на поверхности металла) и f_{kv} — координационное число объема.

Мы предположили, что коэффициент поверхностного натяжения металла должен быть прямо пропорционален величине этого силового поля и числу n частиц на единице поверхности металла. Затем, исходя из того, что в равновесном состоянии кристалла поверхностное натяжение на сетчатых плоскостях, ближе расположенных друг к дру-

$$\sigma \sim L f_{kv/2} / f_{kv} n l / f_{ks}. \quad (1)$$

гу, больше, чем на плоскостях, более удаленных друг от друга, но густо усеянных узлами, мы приняли σ обратно пропорциональным числу f_{ks} соседей у частицы на сетчатой плоскости, находящихся на расстоянии $r \leq a$, где a — период решетки. Итак,

$$n = f_s / S, \quad S = k a^2,$$

где k — число, зависящее от типа решетки. Так как объем элементарной ячейки кристалла

$$v = k a^2 c = A f_v / DN,$$

где A — атомный вес, f_v — число частиц в объемной элементарной ячейке высотой C , D — плотность металла и N — постоянная Авогадро, то, полагая $C = a^3$, получим для площади плоской ячейки следующее значение:

$$S = (k / \beta^2)^{1/2} (A f_v / DN)^{1/2}$$

и, следовательно,

$$n = f_s (\beta^2 / k)^{1/2} (DN / A f_v)^{1/2}.$$

Подставляя это значение n в выражение (1) и включая в коэффициент пропорциональности $N^{1/2}$, получим:

$$\sigma = \alpha L f_{kv/2} f_s / f_{kv} f_{ks} \left(\frac{\beta^2}{k} \right)^{1/2} (D / A f_v)^{1/2}. \quad (2)$$

Предполагая далее, что на поверхности металла кубической системы атомы расположены в плоскости (001) и гексагональной (0001), очевидно, для основных типов металлических решеток числа $f_{kv/2}$, f_{kv} , f_s , f_{ks} , f_v , β и k будут иметь следующие значения (см. табл. 1).

Постоянная $\alpha = 1032$, входящая в формулу (2), вычислена по известному значению поверхностного натяжения тех металлов, для которых оно, по нашему мнению, было измерено наиболее точно.

Для основных типов металлических решеток формула (2) дает значения σ , отклоняющиеся от экспериментальных данных приблизительно на 5%. Исключение составляет лишь калий, для которого погрешность равна около 25%. Относительно К следует заметить, что из всех в настоящее время известных формул для вычисления σ значение $\sigma_{\text{выч}}$ для калия всегда получается меньше $\sigma_{\text{эксп}}$ как и в нашем случае. Повидимому, экспериментальное значение σ для калия является завышенным.

Необходимо указать, однако, что приведенные рассуждения следует рассматривать только как пояснение к выбору формулы (2), а не как ее однозначный вывод. Поэтому формулу (2) следует пока рассматривать как эмпирическое соотношение, находящееся в удовлетворительном согласии с опытом.

В табл. 2 приводятся значения σ , вычисленные по формуле (2), в сопоставлении с экспериментальными данными.

Таблица 2

Результаты вычисления σ по формуле (2)

Металл	A	D	L, кал/моль	$\sigma_{\text{выч}}$, э/см ²	Т-ра испар. в °	$\sigma_{\text{эксп}}$, э/см ²	Т-ра в °
а) Гранецентрированная кубическая решетка							
Ag	107,88	10,5	60	872	1950	923	995
Au	197,2	19,3	81,8	1190	2600	1120	1200
Cu	63,5	8,92	72,8	1340	2300	1160	1200
Pt	195,2	21,5	112	1770	4300	1819	2000
Pb	207,2	11,3	42,1	418	1740	429	522
Fe _γ	55,85	7,86	77*	1440	3000	950—1220	1300
Al	26,97	2,7	65	928	1800	840—914	700
Sr	87,63	2,6	33,6	220	1150	—	—
Co _β	58,94	8,9	90,8	1770	2900	—	—
Ni _β	58,7	8,9	82,2	1602	2900	1756	—
Tl _β	204,4	11,85	38,8	387	1457	357—496	300—320
б) Кубическая объемно-центрированная решетка							
Na	23	0,97	23,4	228	880	222	400
K	39,1	0,86	18,9	123	760	200—411	62,3
Ca _β	40,1	1,55	36,6	342	1240	353	—
Li	6,94	0,534	32,2	473	1370	—	—
Cs	132,9	1,90	16,3	77,8	670	—	—
Rb	85,48	1,53	18	100	700	—	—
Ta	180,88	16,6	97	1600	4100	—	—
Mo	95,95	10,2	128,4	2390	3700	—	—
Nb	92,9	8,5	68*	1120	3700	1103	1131
W _α	183,9	19,3	176	3160	5900	—	—
в) Гексагональная плотноупакованная решетка							
Mg	24,32	1,74	32,5	665	1110	987—552	—
Zn	65,38	7,14	27,4	785	907	772	470
Cd	112,4	8,64	23,9	567	767	570	330
Zr	91,2	6,14	110	2210	2900	—	—
Hf	178,6	13,31	72	1490	3200	—	—
Os	190,2	22,48	125	3520	5300	—	—
Co _α	58,94	8,9	90,8	3030	2900	—	—
Tl _α	204,4	11,85	38,8	685	1457	357—496	300—320
Re	186,3	20,53	200	5450	—	—	—

* Вычислено по правилу Трутона.

Из табл. 2 видно, что для всех металлов, для которых поверхностное натяжение в настоящее время считается наиболее достоверным, совпадение вычисленных значений σ с опытными данными является вполне удовлетворительным (экспериментальные значения σ и L нами взяты из (8, 9)). Формула (2), по нашему мнению, может быть полезной при ориентировочной оценке величины коэффициента поверхностного натяжения металлов.

Кабардинский государственный
педагогический институт

Поступило
9 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Frenkel, Phil. Mag., Arg. (1917). ² А. Е. Глауберман, ЖФХ, 23, 121 (1949). ³ И. М. Спитковский, ЖФХ, 24, 1091 (1950). ⁴ А. Г. Самойлович, ЖЭТФ, 16, 2 (1946). ⁵ Л. П. Куни, ДАН, 79, 93, (1951). ⁶ Я. С. Уманский, А. К. Трапезников, А. Н. Китайгородский, Рентгенография, 1951. ⁷ С. Н. Задумкин, Т. И. Бадахов, Уч. зап. Кабард. гос. пед. ин-та, в. 4 (1952). ⁸ Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, 1949. ⁹ Справочник химика, 1, 2, 1951.