

СИЛЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ¹

Ирвинг Лэнгмюр, Скинкетеди

В первый период развития кинетической теории, в XIX столетии, молекулы газов рассматривались, как твердые шары, причем их взаимодействие ограничивалось моментом соприкосновения. Таким образом удавалось дать довольно точное количественное объяснение явлений вязкости, теплопроводности и диффузии газов, зависимости их объема от температуры и давления, а также объяснить другие явления, связанные с длиной свободного пути молекул.

Принимая во внимание также и силы притяжения, изменяющиеся в зависимости от некоторой степени расстояния между центрами молекул, Ван дер Ваальсу удалось объяснить в общих чертах переход от газообразного состояния в жидкое и дать вполне удовлетворительное объяснение для тех отклонений от законов идеальных газов, которые наблюдаются у всех газов при высоких давлениях.

Если же принять во внимание и другие свойства материи, то является необходимость постулировать дополнительные свойства молекул и более точно учесть действующие между ними силы. Например, для изучения свойств электролитов необходимо рассматривать электрические заряды на молекулах или ионах. В 1912 году Дебай показал, что электрические свойства многих диэлектриков могут быть объяснены, если предположить, что центр тяжести электронов в молекуле не совпадает с центром тя-

¹ Chemical Reviews, 6, 451, Dec. 1929.

жести положительных зарядов ядер. Таким образом, молекула обладает, как говорят, дипольным моментом, который измеряется произведением электрического заряда на то расстояние, на которое он сместился. Известно, например, что дипольный момент молекулы воды равен $1,8 \times 10^{-18}$ электростатических единиц. Момент такой величины может быть получен, если расстояние электрона от протона равно $0,37 \times 10^{-8}$ см. Так как в молекуле воды имеется 10 электронов, необходимо только, чтобы центр тяжести этих электронов отстоял на $0,037 \times 10^{-8}$ см от центра тяжести трех ядер молекулы. Таким образом, даже наибольшие из наблюдавшихся значений дипольных моментов могут быть объяснены перемещениями электронов на расстояния, незначительные в сравнении с диаметром молекулы.

Гарди (H. B. Hardy) (1) в 1912 и автор (2) (3) в 1916 годах указали на то, что силовое поле вокруг многих химических молекул чрезвычайно несимметрично, благодаря чему происходит ориентировка молекулы на поверхности жидкостей и в адсорбированных пленках на твердых телах. Было также найдено, что форма молекулы, определяемая ее химической структурой, имеет очень важное значение в вопросе о поверхностном натяжении. В последние годы в особенности, благодаря работам Дебая и его сотрудников, собран большой материал по вопросу об электрических силах в жидкостях и растворах, содержащих ионы и диполи. Благодаря этому удалось устранить многие из наиболее серьезных затруднений прежних теорий, особенно в области изучения электролитов.

В настоящее время нет необходимости в точном разграничении между химическими и физическими силами. Химик должен признать, что многие силы, с которыми ему приходится иметь дело, являются по своей природе электрическими, так как взаимодействие молекул, состоящих из электронов и положительно заряженных ядер естественно должно быть электрическим. Однако, простая классическая теория электрических сил, основанная на законе Кулона, совершенно недостаточна для объяснения химических свойств.

Если заряженные частицы подчиняются только закону Кулона, то минимум потенциальной энергии получается при совпадении положительной и отрицательной частицы. Должна существовать некоторая сила, соответствующая отталкивательным силам и удерживающая частицы на некотором расстоянии друг от друга.

ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫЕ СИЛЫ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Во многих позднейших работах по кинетической теории, в которых молекулы рассматриваются, как твердые шары, предполагается, что отталкивательные силы, которые должны противодействовать притягательным силам, действуют только во время столкновений, а именно в момент соприкосновения шаров (4). Не делалось никаких попыток найти объяснение для тех сил внутри молекул, которые приводят к их взаимному отталкиванию. Для объяснения сжимаемости твердых тел Борн и Ланде предположили, что отталкивательные силы между молекулами (или ионами) изменяются обратно пропорционально некоторой степени расстояния между центрами молекул. Таким образом, для галоидных солей щелочных металлов (NaCl, KJ) они показали из сжимаемости, что отталкивательная сила изменяется обратно пропорционально десятой степени расстояния, в то время как притягательная сила, обусловленная зарядами на ионах, меняется обратно пропорционально квадрату расстояния, согласно закону Кулона. Борн (6) также пытался вывести закон обратной пропорциональности десятой степени для отталкивания из предположения, что электроны и ионы расположены как бы в кубической симметрии по углам куба. Однако, это ему не удалось по двум причинам. Во-первых, примененный им метод разложения в ряд является незаконным в применении к таким коротким расстояниям, как расстояния между ионами в солях; а, во вторых Борн исходил из предположения, что все кубические ионы расположены так, что ребра их параллельны. Однако, такая ориентация была бы неустойчива под действием предполагаемых сил, так как эти силы будут стремиться ориентиро-

вать кубические ионы так, чтобы угол одного приходился против грани другого, и в таком случае отталкивательная сила будет заменена притягательной силой, налагающейся на силу притяжения между ионными зарядами.

Возможно, что ориентация ионов, предложенная Борном (причем он не вдается в рассмотрение причин этого явления) действительно существует в твердых кристаллах, однако, очевидно, что ее нельзя рассматривать, как причину возникновения отталкивательных сил, так как исчезновение этой ориентации при растворении солей не оказывает заметного влияния на плотность или сжимаемость.

Теория, развитая Дебаем, повидимому, дает лучшее представление об отталкивательных силах. Исходя из предположения, что электроны движутся по орбитам, согласно теории Бора, он приходит к выводу, что электрические поля вокруг молекул являются пульсирующими или отчасти колебательными полями, причем их амплитуда колебаний очень быстро возрастает с приближением к поверхности молекулы. Таким образом, когда электрон приближается к молекуле, он получает в дополнение к присущему ему движению еще и колебательное движение, обусловленное пульсацией поля. Дебай показал, что это колебательное движение стремится разойтись по фазе на 180° с производящим его полем и что, вследствие неоднородности электрического поля вблизи атома, получаемая сила будет отталкивательной.

Согласно этой теории, происхождение отталкивательных сил между молекулами объясняется искажением электронных орбит одной молекулы, вызванным движением электронов соседних молекул по своим орбитам. Таким образом, появление отталкивательной силы определяется не всей молекулой в целом, а объясняется тесным сближением электронов двух молекул. Казалось бы, что на основании вышеизложенного было бы целесообразно рассматривать эти силы, как поверхностные силы и выражать их скорее, как функции расстояний между поверхностями молекул, нежели в зависимости от расстояний между их центрами. Эта гипотеза оправдывает в известной степени теорию рассматривавшую молекулы, как твердые упругие шары.

Даже если мы примем Дебаевскую картину возникновения отталкивательных сил, то увидим, что в действительности она переносит возникновение этих сил в теорию квантов, определяющую устойчивые орбиты электронов в молекуле. Однако, в настоящее время подобные проблемы разрешаются на основании волновой механики, а не рассмотрением электронных орбит. Для некоторых простых случаев, как например, взаимодействие между молекулами водорода, Гунду и Лондону удалось вычислить силы при помощи волновой механики. Но, повидимому, пройдет еще много времени, прежде чем удастся этим путем получить более точные данные об отталкивательных силах в более сложных молекулах.

Согласно теории квантов каждый электрон атома характеризуется четырьмя квантовыми числами.

Не все квантовые числа возможны; они должны удовлетворять некоторым условиям — правилам отбора. В нормальных атоме или молекуле, с которыми химик имеет дело, — электроны расположены таким образом, что полная энергия представляет собой минимум, подчиняющийся квантовым условиям.

Повидимому, самым важным для химика является фактор, известный под названием принципа Паули, который устанавливает, что в атоме не может найтись даже двух электронов, определяющихся одинаковой комбинацией четырех квантовых чисел. На этом принципе основана периодическая система элементов, и он же определяет расположение электронов в молекуле. Дальнейшее развитие подобных методов является самым верным путем к пониманию природы отталкивательных сил.

Для практических целей лучше всего принять, что молекулы органических соединений имеют форму, указываемую химическими структурными формулами и более или менее твердую поверхность, так что даже для небольших деформаций необходимы большие отталкивательные силы. Во многих же случаях можно считать поверхность молекул совершенно твердой.

ПРИТЯГАТЕЛЬНЫЕ СИЛЫ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ¹

В то время, как для понимания отталкивательных сил необходима помочь квантовой теории, для объяснения явлений притягательных сил между молекулами вполне достаточно классических законов, как например, закон Кулона. Так, теория электролитов Дебая-Гюкеля (8) основана на законе Кулона, уравнении Пуассона и законе Больцмана, которые являются законами классической механики. Рассматривая силы, действующие между молекулами, Дебай подразделил молекулы на три группы: 1) ионные, 2) полярные и 3) неполярные. Ионный тип представлен электролитическими ионами, как например, K^+ , NO_3^- и т. д. и газовыми ионами. В таких молекулах количество электронов не равно количеству положительных зарядов ядер атомов, так что электрический заряд молекулы в целом является кратным заряду электрона e .

К полярному типу относятся молекулы, имеющие дипольный момент, т. е. такие незаряженные молекулы, у которых центр тяжести отрицательных зарядов не совпадает с центром тяжести положительных. Таким образом, к неполярным относятся все незаряженные молекулы, у которых центры тяжести отрицательной и положительной частей совпадают. С точки зрения Дебая, такие молекулы могут быть квадрупольями, октуполями и т. д.

Например, положительные и отрицательные заряды, расположенные попеременно по углам квадрата, дадут квадруполь, по углам куба — октуполь. Для того, чтобы составить себе ясное представление о притягательных силах между молекулами, полезно принять во внимание действительную величину соответствующих сил.

Ионы

Электрическое поле на расстоянии r от одновалентного иона, имеющего заряд e , равно $\frac{e}{\epsilon r^2}$, где ϵ — есть диэлектри-

¹ Термин „молекула“ употребляется в широком смысле и включает понятия атома и иона.

ческая постоянная среды. Заряд электрона e эквивалентен $1,43 \times 10^{-7}$ вольт см; таким образом электрическое поле равно $1,43 \times 10^{-7} \frac{er^2}{\epsilon r}$ вольт на см, и электрический потенциал, соответствующий этой силе, равен $1,43 \times 10^{-7} \frac{er}{\epsilon}$.

Если вместо r взять значение 3×10^{-8} см, грубо соответствующее расстоянию центров двух соприкасающихся ионов, то электрическое поле будет равно $1,6 \times 10^8$ вольт на см, а потенциал — 4,8 вольт. Если вместо ϵ возьмем значение 80, соответствующее диэлектрической постоянной воды, то полученные значения будут равны только одной восемидесятой данных выше. Однако, представление о диэлектрической постоянной в применении к таким незначительным расстояниям нельзя считать вполне оправданным, так как вряд ли можно считать, что две соприкасающиеся молекулы находятся в среде, обладающей какими-либо известными электрическими свойствами. Применение диэлектрической постоянной на расстояниях в несколько раз превышающих диаметр молекулы, наоборот, является вполне оправданным.

Приложение теории Дебая-Гюкеля к электролитам доказывает, что силы на этих больших расстояниях имеют большое значение для понимания свойств ионов. Согласно закону Кулона, сила между двумя ионами изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния. В растворах электролитов, в которых концентрация положительных ионов повышена вокруг отрицательных и наоборот, сила между двумя данными ионами с увеличением расстояния уменьшается быстрее, чем обратно пропорционально квадрату расстояния.

ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

На расстоянии r от дипольной молекулы, имеющей электрический момент μ , — электрический потенциал будет равен $\frac{\mu \cos \theta}{r^2}$, где θ есть угол между радиусом вектором r и осью диполя. Таким образом на расстоянии r вдоль оси диполя электрическое поле равно $-\frac{2\mu}{r^3}$, причем сила направлена

по полярной оси. На расстоянии r в экваториальной плоскости диполя электрическая сила также направлена параллельно полярной оси, но равна $+\frac{q^2}{r^3}$.

Дебай (9) показал, что обычно, благодаря термическому движению, дипольная или квадрупольная молекула (в газе или жидкости) настолько быстро меняет свою ориентацию, что сила, производимая диполем, должна рассматриваться не как постоянная, но как быстро колеблющаяся сила. При таких условиях многие эффекты, производимые этой пропорциональны \bar{E}^2 , или среднему квадрату силы поля.

Таким образом эффективная сила может изменяться обратно пропорционально шестой степени расстояния от диполя.

Неполярные молекулы

Если молекула является квадруполем, моментальная сила в любом направлении будет изменяться обратно пропорционально четвертой степени расстояния, и таким образом эффективная сила будет изменяться обратно пропорционально восьмой степени расстояния. У более симметричных молекул силы будут изменяться обратно пропорционально еще более высоким степеням расстояния.

Под влиянием рассмотренных нами выше сил, различные типы молекул в жидкостях ведут себя различно.

Положительные ионы стремятся сконцентрироваться вокруг отрицательных ионов по теории Дебая-Гюкеля (8). Дипольные молекулы имеют тенденцию ориентироваться в поле, окружающем ионы. Термическое движение стремится предотвратить эту ориентацию, так что дипольная молекула может быть вполне ориентирована только если она находится близко от иона.

Дипольная молекула, ориентированная в поле, стремится двигаться в направлении большей интенсивности поля. Изменение потенциальной энергии равно mE , где E представляет изменение силы поля, а m — эффективный дипольный момент (средний момент) в направлении поля.

Поле, недостаточное для полной ориентировки диполей,

дает эффективный дипольный момент m , который, согласно Дебаю (10), равен:

$$m = \frac{\mu^2 F}{3kT},$$

где F — электрическая сила, стремящаяся произвести ориентацию.

Так как энергия, которая может производить перемещение в диполе, пропорциональна mF , то мы видим, что на больших расстояниях диполи притягивают друг друга прямо пропорционально F^2 и обратно пропорционально шестой степени расстояния. Однако, если мы возьмем неподвижный диполь (например, прикрепленный к большой органической молекуле), действующий на другой диполь на очень коротком расстоянии, так что последний ориентируется в поле первого, то сила притяжения будет изменяться обратно пропорционально четвертой степени расстояния.

Электрическое поле, интенсивность которого равна F , действуя на неполярную молекулу, деформирует или поляризует ее, так что она получает дипольный момент

$$m = \alpha F,$$

где α обозначает коэффициент поляризации или поляризуемость.

Жидкость, состоящая из неполярных молекул этого рода будет иметь диэлектрическую постоянную ϵ , большую единицы; „молярная поляризация“ P жидкости вычисляется из ϵ при помощи уравнения:

$$P = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho}$$

где M есть молекулярный вес, а ρ — плотность жидкости.

Отношение между P и α дается уравнением:

$$P = \frac{4\pi}{3} N \alpha = 2,54 \times 10^{24} \alpha,$$

где N есть число Авогадро, равное $6,06 \times 10^{23}$. Величина P имеет размерность объема и поэтому измеряется в см^3 . Для обычных органических жидкостей значение P при-

близительно равно 0,3 объема одной грамм-молекулы. Некоторые значения P и α даны в таблице 1.

Таблица 1

Значение:	P	α
H_2	5,8	$2,28 \times 10^{-24}$
N_2	13,6	5,4
CH_4	21,0	8,3
C_6H_6	25,8	10,2

Из значения $\alpha = 10^{-23}$, порядка величины встречающейся у большинства органических жидкостей, можно вычислить, что поле, необходимое для сообщения неполярной молекуле дипольного момента, равного 10^{-18} , равняется $F = 30 \times 10_7$ вольт на см. Такое поле будет существовать на расстоянии $r = \frac{7 \times 10^{-8}}{\sqrt{\epsilon}}$ см от электрона. Поле такой силы будет находиться на расстоянии $r = \frac{2,7 \times 10^{-8}}{\sqrt{\epsilon}}$ вдоль оси диполя.

Из вышеизложенного мы видим, что действия электрических полей молекул могут быть разбиты на три группы: 1) сегрегация, 2) ориентация, 3) деформация. Примером сегрегации может служить скопление положительных ионов вокруг отрицательных ионов в электролитах. Дипольные молекулы ориентируются в поле, произведенном любой другой молекулой, и таким образом притягиваются молекулой, производящей поле. Неполярные молекулы под влиянием полей других молекул деформируются или поляризуются так, что они приобретают дипольный момент в направлении поля, и таким образом притягиваются молекулой производящей поле.

Для количественной оценки силы сегрегации и ориентации производимой молекулярными полями, пользуются уравнением Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = Ae^{\frac{\lambda}{kT}},$$

где n_1 и n_2 представляют относительные количества молекул в двух данных положениях или ориентациях, а λ — работу, необходимую для перевода молекулы из одного из этих состояний в другое. Константа A заключает в себе

отношение априорных вероятностей нахождения молекул в двух рассматриваемых положениях или состояниях. Иногда эти вероятности зависят от геометрических факторов, но часто требуют знания квантовых явлений, сопровождающих изменение состояния. В этом уравнении e — основание натуральной системы логарифмов 2,718, k — константа Больцмана, $1,38 \times 10^{-16}$ эрг на градус; T — абсолютная температура.

Из уравнения Больцмана мы видим, что если константа A немногим превосходит единицу, то эффект от сегрегации и ориентации обычно становится сколько-нибудь значительным только с того момента, когда энергия λ достигает того же порядка величины, что и kT . При комнатной температуре значение kT равно $4,1 \times 10^{-14}$ эрг. Это есть энергия, получаемая электроном при прохождении разности потенциалов равной 0,025 вольт.

Дебаевская теория влияния дипольных молекул на диэлектрическую постоянную жидкостей показывает, что эффективный дипольный момент m (дипольных молекул, имеющих момент μ) равен $\frac{1}{2} \mu$ если интенсивность поля такова, что работа, производимая полем при ориентировании молекулы равна $2kT$.

Сегрегация ионов одного знака вокруг иона обратного знака может быть замечена на расстояниях r , меньших, чем то расстояние, при котором потенциал равен 0,025 вольтам, т. е. когда r меньше $\frac{57 \times 10^{-8}}{\epsilon}$ см. В том случае, если значение ϵ мало и равно всего нескольким единицам, то, даже в самых разбавленных растворах, в которых расстояния между ионами больше чем в десять раз превышают диаметр молекул, ионы будут стремиться выйти из раствора и войти в соприкосновение друг с другом. Это вполе совпадает с тем фактом, что такие солеобразные вещества, как NaCl, кристаллы которого сдерживаются силами Кулоновского типа, практически нерастворимы в органических жидкостях с низкой диэлектрической постоянной. С другой стороны, в воде и других жидкостях с высокой диэлектрической постоянной, даже в растворах средней концентрации

расстояния между ионами настолько велики, что их потенциалы по отношению друг к другу меньше kT , что вполне совпадает с тем фактом, что если соли растворимы в этих жидкостях, то их растворы ведут себя, как электролиты.

Как мы видели, для того, чтобы ориентировать большую часть дипольных молекул в жидкости необходимо поле F , такое, чтобы μF было больше $2kT$. Это значит, что для ориентации необходимо поле равное приблизительно, $2,4 \times 10^7$ вольт на см. Работа, производимая при внесении в поле ориентированной молекулы, будет того же порядка величины, так что поле, достаточное для почти полной ориентации дипольных моментов, будет производить также заметную сегрегацию. Поле будет иметь силу $2,4 \times 10^7$ на расстоянии r , равном $\frac{8 \times 10^{-8}}{V_e}$ см от одновалентного иона, или на расстоянии $r = \frac{3 \times 10^{-8}}{V_e}$ см вдоль оси дипольной молекулы с моментом $\mu = 10^{-18}$. В других направлениях, не совпадающих с осью дипольной молекулы, сила будет меньше, и поэтому расстояние, на котором будет происходить эффективная ориентация или сегрегация, будет меньше вышеуказанного. Из этих вычислений можно заключить, что взаимодействие между дипольными молекулами с моментом равным 10^{-18} , ведет к взаимной ориентации только в том случае, если они соприкасаются. Если бы они были разделены хотя бы одной молекулой, так что расстояние между центрами было бы 6×10^{-8} см, то даже в том случае, если бы они продолжали быть ориентированными, сила, изменяющаяся обратно пропорционально четвертой степени расстояния, равнялась бы только одной шестнадцатой. Однако, на таком большом расстоянии ориентация была бы далеко не полной, так что сила в действительности изменялась бы обратно пропорционально шестой степени r и равнялась бы только одной шестьдесят четвертой той силы, которая действует между соприкасающимися молекулами. Для того, чтобы деформировать молекулу настолько, чтобы сообщить ей дипольный момент $\mu = 10^{-18}$, необходима такая же электрическая сила (3×10^7 вольт на см), какая нужна для ориен-

тации дипольной молекулы с тем же моментом. Таким образом, когда две молекулы, обладающие дипольными моментами, соприкасаются то дипольный момент каждой из них приблизительно удваивается, благодаря взаимной деформации.

Если считать электрическое поле вблизи диполя пропорциональным r^{-3} , и принять во внимание, что расстояние между центром одной молекулы и поверхностью соседней равно только одной трети расстояния до поверхности следующей за соседней молекулы, то станет ясно, что интенсивность электрического поля на одной стороне дипольной молекулы в двадцать семь раз больше, чем на противоположной стороне.

Теплота испарения жидкости, отнесенная к одной молекуле, дает энергию, которая должна быть затрачена для отделения молекул жидкостей друг от друга. Темплота испарения пентана, неполярной жидкости, кипящей вблизи комнатной температуры (при 36°C), составляет около 40×10^{-14} эрг на молекулу, или приблизительно $10kT$. Согласно приближенному эмпирическому правилу Траутона (Trouton), абсолютные температуры кипения жидкостей пропорциональны их теплотам испарения, так что в общем можно считать с той же степенью приближения, что для всех жидкостей теплоты испарения на молекулу будут приблизительно равны $10kT$, где T есть температура кипения. Это можно рассматривать, как следствие из закона Больцмана. Однако, в данном случае коэффициент A значительно отличается от единицы. Энергия, выделяющаяся при сближении ионов на расстояния, близкие к молекулярным размерам, значительно превышает $10kT$, по крайней мере в тех случаях, когда среда обладает низкой диэлектрической постоянной. Таким образом, нас не должно удивлять, что вещества, состоящие из ионов, являются твердыми телами — плавящимися и кипящими только при очень высоких температурах и растворимыми только в жидкостях с высокой диэлектрической постоянной.

Мы нашли, что значения энергии, получающиеся при сближении дипольных и неполярных молекул (имеющих

значение μ , равное приблизительно 10^{-8} , и при $\alpha = 10^{-23}$) на расстояние в 3×10^{-8} см приблизительно равны kT ($T = 300^\circ K$). Так как каждая молекула обычно находится в соприкосновении с дюжиной других, то можно ожидать что энергия, необходимая для отделения молекулы от всех ее соседей будет порядка $10kT$. Фактически же величины будут больше, так как наибольший эффект получается при деформации молекулы на стороне расположенной против соседней молекулы ($r = \frac{1}{2}$ диаметра молекулы), где электрическое поле приблизительно в 8 раз больше, чем в центре молекулы.

Таким образом, мы имеем объяснение для того факта, что точки кипения жидкостей, молекулы которых имеют постулированные нами свойства, будут, обычно, значительно выше комнатной температуры. Когда молекулы соприкасаются, то энергия неполярных молекул не очень отличается от энергии дипольных; во всяком случае, это величины одного порядка. Таким образом, становится понятным, почему точки кипения жидкостей, содержащих дипольные молекулы, лишь незначительно выше, чем у неполярных веществ.

Некоторые жидкости, состоящие из дипольных молекул, как например, безводный хлористый водород, кипят при температурах значительно ниже комнатной.

Анализ известных нам электрических сил, вызывающих взаимодействие молекул, неизбежно приводит таким образом к выводу, что силы, сдерживающие молекулы органических жидкостей, действуют почти исключительно между соприкасающимися молекулами и что возможно, не делая серьезной ошибки, вовсе пренебречь всеми силами, действующими на больших расстояниях.

Можно считать, что это заключение вполне оправдывается в случае всех жидкостей, состоящих из неполярных молекул. Оно применимо с достаточной степенью точности для большинства жидкостей, содержащих дипольные молекулы. Но, в общем, когда жидкости содержат свободные ионы, сфера действий сил гораздо больше, и в таких случаях не бходимо принимать во внимание кулоновские силы,

действующие на большие расстояния. В течение многих лет, в связи с исследованиями адсорбции, поверхностного натяжения и кинетики гетерогенных реакций автор объяснял эти явления взаимодействием соприкасающихся молекул. С эмпирической точки зрения, результаты вполне оправдали этот метод. Во многих отношениях это представление совпадает с традиционными химическими представлениями, так как обычно химик рассматривает химическое действие, как происходящее между соприкасающимися молекулами.

Физик же, вероятно уже со времен Ньютона, предпочитает рассматривать силы, изменяющиеся в зависимости от некоторой степени расстояния, или оперировать с силовыми полями в пространстве. Значительный успех, достигнутый физикой в развитии атомной теории, а в недавнее время также и в некоторых ее применениях к химическим явлениям (как например, свойства электролитов) привел многих химиков и физиков к убеждению, что эти методы могут способствовать разрешению также и более сложных химических проблем.

Однако, необходимо подчеркнуть что в своем стремлении вычислить способ взаимодействия дипольных или неполярных молекул в жидкостях, физик сталкивается с проблемами настолько сложными математически, что является необходимость в упрощающих допущениях. Например, потенциальная энергия дипольных и неполярных молекул относительно друг друга, выражается при помощи бесконечного ряда, последовательные члены которого содержат множители $1/r$, $1/r^2$, $1/r^3$ и т. д.

Коэффициент первого члена этого ряда для дипольных молекул равен нулю; вычисление коэффициента второго члена представляет большие трудности; хотя известно, что коэффициенты третьего и последующих членов не равны нулю, этими членами можно пренебречь, так как в них входят высшие степени r . Однако, мы видим, что наиболее важными силами в жидкостях являются силы между молекулами, находящимися в соприкосновении, и что даже небольшое увеличение расстояния чрезвычайно уменьшает

эти силы. Например, в случае силы, изменяющейся пропорционально $1/r^9$, которую Дебая находит в неполярных молекулах, энергия, выделяющаяся при сближении двух молекул, уменьшается на половину при увеличении расстояния на 15%. Это изменение энергии сказывается на показателе в уравнении Больцмана; поэтому наиболее важные взаимодействия происходят при еще меньших изменениях расстояния r . Отсюда ясно, что даже при самых грубых приближениях незаконно опускать член, содержащий $1/r^3$.

Другим примером тех приближений, которые необходимы для математического исследования сил, действующих между дипольными молекулами, является теория Дебая, рассматривающая отношения между диэлектрической постоянной и химической ассоциацией (11). Дебай рассматривает действие диполей друг на друга при возрастании концентрации дипольных молекул в неполярном растворителе. При этом он исходит из предположения, что молекулы представляют собой шары, и выводит сложные уравнения для объяснения их взаимодействий.

В результате выясняется, что дипольный момент каждой молекулы возрастает с возрастанием концентрации, так как молекулы стремятся выстроиться вдоль общей оси. Это явление объясняется тем, что для данной величины r сила, действующая вдоль полярной оси, вдвое больше силы, действующей в экваториальной плоскости. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что в растворах многих дипольных веществ в неполярных растворителях, поляризация, отнесенная к одной молекуле, падает с возрастанием концентрации. Этот результат можно было бы объяснить, если бы молекулы являлись не сферами, а эллипсоидами, у которых длина экваториального диаметра не достигает 80% полярного. Однако введя такое представление, мы наталкиваемся на слишком большие математические трудности.

Самым крупным возражением против математического рассмотрения свойств жидкости в зависимости от сил, изменяющихся пропорционально степеням расстояния, является тот факт, что таким образом становится невозмож-

ным принимать во внимание результаты, вытекающие из сложной формы молекул, которая согласно структурным формулам, характеризует органические вещества. Наоборот, если принять, что силы между молекулами действуют только в местах соприкосновения, то наша проблема математически настолько упростится, что можно будет принять во внимание те данные относительно формы молекул, которые нам известны из химии. Конечно, мы при этом вводим ряд приближений, но совершаемые нами ошибки будут гораздо меньше тех, которые допускают обычно физики при рассмотрении этих проблем. Теперь я хочу наметить путь, по которому может быть развито представление о поверхностных силах, приводящее к конкретному изображению и количественному решению многих проблем, слишком трудных для разрешения из степенного ряда. Тот факт, что взаимодействие между молекулами имеет место на поверхности соприкосновения, не влечет за собой непременно следствия, что природа сил в каждой данной точке поверхности всецело характеризуется атомом, находящимся под этой поверхностью. Из химии, например, известно, что свойства органической молекулы не являются просто суммой эффектов всех отдельных, составляющих молекулу атомов. Если один из водородных атомов метиловой группы уксусной кислоты заменить атомом хлора, то больший заряд ядра хлорного атома сравнительно с замещенным им атомом водорода переместит электроны карбоксильной группы по направлению к атому хлора. Это перемещение пары электронов, держащих ядро водородного атома карбоксильной группы, вызывает ослабление связи водородного ядра и таким образом облегчает его переход к молекуле воды (в водных растворах уксусной кислоты), ведущий к образованию иона OH_3^+ , т. н. водородного иона, характерного для кислот. Таким образом мы имеем ясное указание на то, что в результате замены водородного атома атомом хлора, наступает изменение в поверхностных силах, которое может распространиться на всю поверхность молекулы. Для получения ясного представления о величине изменений в поверхностных силах, в результате эффекта,

передаваемого от атома к атому в молекуле, достаточно рассмотреть хлорзамещенные жирные кислоты. В таблице II даны значения констант диссоциации K для некоторых из этих кислот взятые из таблиц Ландольта-Бернштейна.

Таблица 2

Константы диссоциации хлорзамещенных жирных кислот

	K	$\ln r$	Вольты
Уксусная кислота	1.85×10^{-5}	(0)	0
Хлоруксусная кислота	155.0	+ 4.44	0,1053
Дихлоруксусная кислота . . .	5000.0	7.6	0,190
Трихлоруксусная кислота . . .	20000.0	9.3	0,233
Пропионовая	1.4×10^{-5}	(- 0,26)	- 0,006
α - хлорпропионовая	147.0	4.36	0,1045
β - хлорпропионовая	8.6	1.53	0,0382
Масляная	$1.5 \cdot 10^{-5}$	(0,21)	-- 0,0053
α - хлормасляная	139.10	4.30	0,1038
β - хлормасляная	8.9	1.57	0,0392
γ - хлормасляная	3.0	0.48	0,012

В третьем столбце под обозначением $\ln r$ даны натуральные логарифмы отношений K для данной кислоты к значению для нормальной уксусной.

Согласно уравнению Больцмана эта величина должна быть равна $\frac{\lambda}{kT}$, где λ представляет собой разность работ, необходимых для отделения водородного иона от молекулы данной кислоты и молекулы уксусной кислоты. Так как kT эквивалентно 0,025 вольтам, то мы можем получить значение λ в вольтах, умножая значение $\ln r$ на 0,025.

Последний столбец дает эти значения.

Сравниваяmonoхлорзамещенные кислоты между собой, мы видим, что все три кислоты, в которых хлор находится в α -положении дают $\lambda = 0,105$ вольт. Две кислоты содержащие хлор в β -положении дают $\lambda = 0,039$ вольт. Единственная гамма-хлорзамещенная кислота, о которой у нас есть данные, дает $\lambda = 0,012$ вольтам. *

Исходя из теоретических предпосылок, нужно ожидать, что всякое напряжение, передаваемое от атома к атому вдоль углеводородной цепи, будет падать по экспоненциальному закону с возрастанием расстояния. Вышеупомянутые данные таким образом приводят нас к выводу, что

электрическая поляризация, вызванная присутствием хлорного атома в углеводородной цепи падает в отношении 2,7 : 1 при передаче от одного атома углерода к соседнему. Если мы заменим атом хлора другими радикалами, то можем получить электрические силы разной величины, однако, отношение 2,7 : 1 останется в силе при уменьшении силы от атома к атому. Таким образом первый атом передает следующему значительный эффект, от которого, однако, остается очень мало при передаче второму или третьему атому.

Этот результат позволяет нам приписывать определенные свойства различным частям поверхности молекул алифатических соединений. Например, силовое поле вокруг карбоксильной группы в жирной кислоте, должно быть независимо от длины углеводородной цепи, если она состоит больше чем из двух атомов углерода. Это значит, что силы близь поверхности карбоксильной группы будут практически постоянны для всех кислот выше пропионовой кислоты и приблизительно одинаковы для уксусной кислоты, но могут быть весьма отличны для муравьиной кислоты.

Подобным же образом, нельзя рассматривать с какой-либо степенью точности силовое поле вокруг карбоксильной группы просто как результат наложения эффектов гидроксильной и карбонильной групп, так как обе эти группы настолько тесно соприкасаются друг с другом в молекуле, что не могут не оказывать влияния друг на друга.

ПРИНЦИП НЕЗАВИСИМОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ДЕЙСТВИЯ

Из приведенного выше анализа сил, действующих между молекулами разных типов, можно вывести заключение, что существует большая группа веществ, в которых можно рассматривать силы, действующие между двумя соприкасающимися молекулами, как зависящие главным образом от природы поверхности соприкасающихся молекул.

Этот принцип независимого поверхностного действия (12) всегда будет лишь приближением к истине, однако, во

многих случаях он применим с вполне достаточной степенью точности и настолько упрощает проблему взаимодействия между молекулами, что дает возможность получить полезные результаты в ряде сложных проблем, не поддающихся разрешению иным путем. Рассмотрим некоторые из этих проблем.

Примером приложения этого принципа является теория адсорбции мономолекулярных пленок на твердых телах и жидкостях (13). Согласно этой теории, силы, удерживающие адсорбированную молекулу или атом на поверхности, зависят от характера поверхности соприкосновения между молекулой и твердым телом. Если образуется второй слой молекул, то силы, удерживающие молекулу во втором слое, будут таким образом совершенно отличны от тех, которые удерживают молекулы в первом слое. Скорости испарения молекул из первого и из второго слоя будут весьма различны, в особенности потому, что они зависят от величины сил согласно экспоненциальному закону типа Больцмана. Рассмотрим два общих случая. Если силы, держащие молекулы в первом слое, больше сил, держащих молекулы во втором, то в широком диапазоне давлений адсорбированного газа, толщина пленки не будет превышать диаметра одной молекулы. Таким образом мы приходим к заключению, что некоторая доля поверхности Θ покрыта адсорбированными молекулами и что свойства этой адсорбированной пленки зависят раньше всего от Θ . Если силы действующие между этими молекулами и лежащей под ними поверхностью, будут значительно больше силы, действующей между прилегающими молекулами, то мы можем заключить, что скорость испарения адсорбированных молекул будет пропорциональна Θ . Это простое предположение ведет к изотерме адсорбции, которая во многих случаях была подтверждена экспериментально. Если же силы, действующие между прилегающими адсорбированными молекулами, не исчезающие малы, то будут наблюдаться значительные отклонения от этого простого закона; однако, теория может быть с легкостью распространена и на этот случай.

Эти силы могут оказаться силами притяжения или же

отталкивания, последнее — в тех случаях, если молекулы превратились в диполи в результате адсорбции, или если они находятся в очень высокой концентрации.

Вторым важным случаем (14) можно считать тот случай, когда силы, удерживающие второй слой молекул больше тех, которые удерживают первый, или, выражаясь более обще, когда силы, действующие между соседними адсорбированными молекулами больше сил, удерживающих каждую из адсорбированных молекул на лежащей под ней поверхности. В таких случаях очень трудно получить сколько-нибудь значительное количество молекул в первом адсорбционном слое, и отдельные молекулы, атомы или группы молекул в первом слое действуют, как зародыши, вокруг которых могут образоваться большие агрегаты или кристаллы. Примером этого типа является конденсация паров кадмия или ртути на охлажденной поверхности стекла. Эту проблему можно формулировать количественно и выразить число зародышей образующихся в секунду, как функцию температуры и давления. Вычисленные значения хорошо совпадают с полученными экспериментальным путем. Если, определенное число изолированных атомов меди испаряется и садится на чистую поверхность, каждый из них явится зародышем для образования кристаллов кадмия, если температура поверхности и давление паров кадмия точно урегулированы.

Таким образом, атомы меди могут быть непосредственно сосчитаны при освещении поверхности в темном поле. Опыты, произведенные несколько лет тому назад Гарольдом Мотт-Смитом, показали, что этот метод в своем дальнейшем развитии может быть применен для точного подсчета атомов, подобно тому, как метод Вильсона применяется для подсчета ионов.

В случае, если адсорбированные на металлической поверхности атомы электрически заряжены или же приобретают большие дипольные моменты, то появляются электрические силы, которые могут сделать принцип независимого поверхностного действия неприменимым. Например, присутствие адсорбированного тория (15) или цезия (16) колос-

сально повышает скорость испарения электронов с вольфрамовой поверхности при высоких температурах. Однако, увеличение количества испаряющихся электронов даже приблизительно не пропорционально количеству находящегося на поверхности тория или цезия. То же справедливо для испарения положительно заряженных ионов цезия с вольфрамовой поверхности. В обоих случаях теплота испарения электронов или ионов изменяется приблизительно линейно в зависимости от Θ — части поверхности, покрытой адсорбированными атомами, и таким образом, согласно уравнению Больцмана, логарифм скорости испарения электронов или ионов линейно изменяется в зависимости от Θ . В случае испарения нейтральных атомов, например, атомов кислорода из адсорбированных пленок на раскаленных вольфрамовых нитях скорость испарения гораздо ближе к пропорциональности Θ .

При исследованиях поверхностного натяжения органических жидкостей (2) (17), а также свойств адсорбированных пленок органических веществ на воде (3) (4) и масляных пленок на воде принцип независимого поверхностного действия оказался особенно плодотворным. Он непосредственно дает простые доводы в пользу того предположения, что толщина этих пленок редко превышает одну молекулу; точнее, свойства пленок, имеющих толщину больше чем в один слой, должны заметно отличаться от свойств тех пленок, которые не покрывают сплошь поверхности даже одним слоем молекул. Эта теория дает также непосредственные доводы в пользу предположения, что адсорбированные пленки многих органических веществ на воде состоят из ориентированных молекул. Таким образом, площадь, занятая молекулами различных жирных кислот на поверхности воды, зависит от взаимодействия между карбоксильной группой и водой и не зависит от длины углеводородной цепи. Этот простой результат подтвержденный на опыте, показывает, что молекулы ориентированы таким образом, что карбоксильная группа находится в соприкосновении с водой, а углеводородные хвосты образуют над карбоксильной группой слой, обладающий всеми характерными свой-

ствами жидкого углеводорода. Эта теория применима также к чистым органическим жидкостям. Полные, поверхностные энергии (поверхностное натяжение, экстраполированное к абсолютному нулю) гексана и гексилового спирта практически одинаковы. Это легко объясняется ориентацией молекул, которая не позволяет гидроксильным группам вступить в соприкосновение с поверхностью, благодаря чему в обоих случаях фактически поверхность является поверхностью чистого углеводорода.

Исследования поверхностного натяжения водных растворов различных алифатических соединений показывают, что в концентрированных растворах поверхность оказывается покрытой плотной мономолекулярной пленкой, состоящей из тесно прилегающих друг к другу ориентированных молекул, как это наблюдается в масляных пленках. Однако, в достаточно разбавленных растворах количества адсорбированного на поверхности вещества недостаточно для покрытия всей поверхности тесно прилегающими молекулами. При этих условиях углеводородная цепь лежит плоско на поверхности воды, и энергия, необходимая для перевода любой молекулы с поверхности во внутрь, увеличивается на определенную величину на каждую добавочную группу CH_2 углеводородной цепи. Это является прекрасным примером приложения принципа называемого поверхностного действия, так как каждая группа CH_2 производит эффект независимо от остальных.

Эта теория оказывается очень полезной при изучении также и других свойств материи. Рассмотрим например, студни, содержащие желатину или мыла, в концентрациях меньше одного % по весу. Их эластичность доказывает существование непрерывной сетчатой структуры, состоящей из соприкасающихся молекул и простирающейся сквозь всю жидкость. Время релаксации этих студней служит мерой измерения скорости, с которой образующие цепи молекулы отделяются друг от друга или „испаряются“.

Больше десяти лет тому назад, я проделал, руководствуясь этой теорией, несколько опытов для определения диаметров поперечных сечений волокон, являющихся эле-

ментами этой сетчатой структуры. С этой целью я приготовил на фильтровальной бумаге несколько разбавленных желатиновых студней и измерял скорость, с которой сквозь них проходила вода под определенным давлением.

Модификация закона Стокса (Stokes), дающего скорости падения небольших шаров в жидкостях, позволила мне вычислить силу, необходимую для продвижения маленьких цилиндров различных диаметров сквозь жидкость. Этот закон был затем экспериментально проверен, путем пропускания воды сквозь столб стеклянной ваты, с волокнами известного размера. Применяя этот закон к случаю прохождения воды через желатиновый студень, можно было вычислить размер волокон. Были сделаны только приблизительные опыты, но результаты ясно показали, что диаметр волокон приближается к 10^{-7} см.

Я думаю что можно с полным основанием, во всяком случае в первом приближении, считать, что волокна студней подчиняются тем же законам, что тела относительно крупных размеров, как например волокна стеклянной ваты.

Эйнштейн показал много лет тому назад, что закон Стокса может быть применен с некоторым приближением для изучения подвижности ионов в водных растворах. Я думаю, что основательное количественное исследование сил, необходимых для проталкивания воды сквозь различные студни, могло бы дать много ценных сведений относительно структуры этих студней.

Очень полезные представления о механизме диффузии в жидкостях и твердых телах, также и вязкости жидкостей могут быть получены, если принять во внимание, что соприкасающиеся молекулы могут быть в двух состояниях: первое, при котором поверхности неподвижно соединены друг с другом, второе, — когда они могут совершенно свободно передвигаться.

Поведение молекул, таким образом, аналогично поведению газа, конденсирующегося на твердом теле. Молекулы газа ударяются о поверхность, остаются адсорбированными на некоторое время и затем снова испаряются. Прилагая это представление к молекулам в жидкости, мы видим, что

движение молекул одной за другой, вызывающее вязкость или диффузию, зависит от отношения продолжительности состояния молекул в неподвижном и подвижном соприкосновении; эти продолжительности могут быть вычислены из уравнения типа Больцмана, куда входит разность энергий между двумя состояниями.

Эта теория объясняет факт частого согласования температурного коэффициента вязкости и диффузии с уравнением Больцмана. Это повидимому объясняется тот факт, что вязкость различных членов в углеводородном ряду возрастает в геометрической пропорции с длиной цепи. Возможно, что принцип независимости поверхностного действия дает возможность развития простой теории вязкости, которая точно учитывала бы форму и размер молекул, а также различных химических групп, входящих в их состав.

Этот принцип был также неоднократно применен к механизму гетерогенных химических реакций. Изучение взаимодействий кислорода с водородом и окиси углерода с кислородом при низких давлениях в присутствии накаленной платиновой проволоки (18) показали, что уравнения, основанные непосредственно на этом принципе, прекрасно совпадают с результатами опытов в широких пределах изменения температуры и давления. Так, например, опыты показали, что при низких температурах скорость реакции в точности пропорциональна парциальному давлению кислорода и обратно пропорциональна давлению окиси углерода. Это поведение может быть в полне объяснено, если предположить, что скорость реакции определяется скоростью, с которой молекулы кислорода могут достигнуть отверстий в пленках адсорбированной окиси углерода, остающихся при испарении молекул окиси углерода, или образующихся при вытеснении окиси углерода кислородом, достигшим этих отверстий; отравляющее действие окиси углерода объясняется тем, что возможность для кислорода достичь этих отверстий уменьшилась бы, если бы молекулы окиси углерода оказались в состоянии заполнить отверстия до появления кислорода. Повидимому, в этих опытах достичь

количественного совпадения возможно только, применяя принцип независимого поверхностного действия

Другой иллюстрацией этого явления является взаимодействие водорода с кислородом в присутствии вольфрамовых нитей при температурах от 1500 до 2500° К. Кислород образует WO_3 со скоростью пропорциональной давлению кислорода (19). Атомы кислорода в адсорбированной кислородной пленке не реагируют друг с другом и с вольфрамом (с образованием WO_3), даже при самых высоких температурах. При 1500° К продолжительность жизни кислородных атомов на поверхности измеряется годами, при 1860° К она равна приблизительно 25 мин., а при 2070° К — 15 сек. Атомы, покидающие пленки при высоких температурах, являются свободными атомами, а не молекулами. Таким образом, даже при ничтожных давлениях кислорода поверхность вольфрама практически совершенно покрыта одним слоем кислородных атомов. Молекулы кислорода, ударяющиеся об эту поверхность, конденсируются на ней, но сравнительно быстро испаряются из образующегося таким образом второго слоя; однако, пока они находятся в адсорбированном состоянии, они свободно движутся по поверхности и имеют возможность заполнять все отверстия, образующиеся в первом слое. Молекулы, адсорбированные во втором слое, имеют некоторую вероятность взаимодействия с молекулами первого слоя, а также с поверхностью вольфрама (с образованием WO_3); отверстия, образующиеся таким образом, благодаря изъятию кислорода из первого слоя, быстро заполняются молекулами, переходящими из второго слоя.

Молекулы водорода ни при каких температурах не способны непосредственно реагировать с кислородом, ни в первом ни во втором слое (10), но если они достигают вольфрама через одну из дыр в первом слое, то они немедленно реагируют с соседними атомами кислорода.

Таким образом, когда давление кислорода падает до некоторого низкого критического значения, то водород вытесняет весь кислород с поверхности, при чем это совершается внезапно; молекулы водорода, которые затем попа-

дают на пленку, диссоциируют на атомы, причем степень диссоциации зависит от температуры; образующийся таким образом атомный водород уходит на стенки сосуда (лампочки) и реагирует с WO_3 , который предварительно отложился на них.

Эта теория, которая легко может быть выражена количественно, находится, повидимому в полном соответствии с экспериментальными фактами, это является новым подтверждением принципа независимого поверхностного действия.

Молекулы в адсорбированных пленках на растворах органических веществ в воде часто находятся в состоянии двухмерного газа. Масляные пленки встречаются в виде твердых или жидких пленок. В случае так называемых растянутых пленок (12) „головы“ молекул действуют, как двухмерный газ, а „хвосты“ образуют двухмерную жидкость.

Молекулы масел, адсорбированные на поверхности твердых тел, как например, те которые объясняют некоторые смазывающие свойства масел, или же те которые связаны с флотацией руд, обычно выказывают незначительную или вовсе не выказывают тенденции к движению по поверхности. Другими словами, они, повидимому жестко прикреплены к поверхности.

Многие уравнения, выведенные при количественном изучении скоростей гетерогенных реакций, предполагали, что „голые места“ на поверхности расположены согласно статистическим законам. Такое статистическое распределение молекул было бы возможно только в том случае, если бы молекулы обладали некоторой долей подвижности по поверхности, так как реакцией удаляются молекулы, находящиеся по соседству от уже существующих отверстий. Фольмер и другие показали экспериментально, что адсорбированные атомы часто обладают большой подвижность даже на твердых поверхностях и таким образом действуют как двухмерные газы высокой вязкости.

Я считаю, что принцип независимого поверхностного действия будет очень полезен при изучении многих свойств органических веществ, которые вследствие своей сложности

до сих пор не могли быть исследованы количественно. В течение последних лет я сделал несколько попыток в этом направлении.

Когда жидкость разделена на две части вдоль поверхности, площадь которой равна 1 см^2 , то получаются две новые поверхности с общей площадью в 2 см^2 . Поверхностное напряжение или свободная поверхностная энергия измеряет работу образования новых поверхностей, затраченную на единицу площади. Полная поверхностная энергия γ равна свободной поверхностной энергии, экстраполированной до абсолютного нуля, и представляет собой полное изменение энергии на единицу площади. Для всех чистых углеводородов, например, пентана и ионана, γ равна приблизительно $48 \text{ эрг} \times \text{см}^{-2}$. Тот факт, что это значение практически не зависит от длины углеводородной цепи, доказывает, что поверхностные силы почти однородны на всей углеводородной молекуле. При испарении такого углеводорода, как гексан, молекулы переходят изнутри жидкости в пар. Работа, необходимая для перенесения капли гексана из большого объема жидкости в свободное пространство, над ней равна $S\gamma$, где S есть поверхность капли. Так как мы считаем, что молекулы имеют поверхность, обладающую известными свойствами, то можно сказать, что работа, необходимая для удаления одной молекулы гексана из жидкости, т. е. скрытая теплота испарения на одну молекулу будет также равна $S\gamma$, где S есть теперь поверхность молекулы, а γ — поверхностная энергия молекулы на единицу поверхности.

Молекулярная поверхность S для молекулы пара может быть вычислена из молекулярного объема (молекулярный вес, деленный на плотность), если принять поверхности такие же, как в случае „плотной упаковки“ шаров. Это предположение довольно точно для крупных молекул, но является только грубым приближением для коротких углеводородных цепей. Значение γ могут быть вычислены из известных значений скрытых теплот испарения. Практически для всех нормальных углеводородов, за исключением метана значение $\gamma = 34 \pm \text{эрг} \times \text{см}^{-2}$. Эта величина является

величиной того же порядка, как и величина 48, найденная из измерений поверхностного натяжения. Тот факт, что γ оказывается постоянной, доказывает, что работа, затрачиваемая на перевод молекул из жидкой фазы в парообразную, строго пропорциональна молекулярной поверхности. Другими словами: скрытая теплота испарения пропорциональна молекулярному объему в степени двух третьих.

Эта теория может быть легко распространена на случай теплот испарения различных алифатических спиртов. Если S есть общая поверхность молекулы пара, то aS представляет собой поверхность „головы“ молекулы (гидроксильная группа), а cS — площадь „хвоста“ (углеводородная цепь). Пусть γ_a и γ_c представляют собой поверхностную энергию на единицу площади соответственно „головы“ и „хвоста“, в то время как молекула находится в парообразной фазе. Тогда $Sa\gamma_a$ будет полная энергия „головы“, а $Sc\gamma_c$ — полная энергия „хвоста“.

Если бы молекулы спирта в жидкой фазе были расположены в беспорядке, т. е. если бы они не ориентировали заметно друг друга, и не стремились к образованию г्रоздий (clusters), то можно было бы легко показать, что полная поверхностная энергия на поверхности раздела в жидкости между гидроксильными группами и углеводородными цепями будет равна $Sa\gamma_{ac}$ где γ_{ac} есть поверхностная энергия на единицу поверхности раздела.

Поэтому мы сможем вычислить скрытую теплоту испарения из разницы между энергиями в парообразной и жидкой фазах.

$$\lambda = S(a\gamma_a - ac\gamma_{ac} + c\gamma_c).$$

Если принять $\gamma_a = 193$, $\gamma_c = 34$ и $\gamma_{ac} = 34$, то получается прекрасное совпадение между наблюдаемыми теплотами испарения и структурой большинства одноосновных спиртов. Мы уже видели, что γ_c имеет значение 34, равное тому, что известно для испарения чистых углеводородов. Значение $\gamma_{ac} = 34$ было найдено в результате опытов над давлением пара смесей спирта с водой. Поверхностная этергия на поверхности раздела между водой и углеводо-

родом равна приблизительно 59, так что значение 34 является величиной надлежащего порядка. Поверхностная энергия воды равна 117, но, естественно, это есть поверхностная энергия наименее активной части молекулы воды, тогда как энергия γ_a , равная 193, соответствует наиболее активной части гидроксильной группы, так что это значение также, повидимому, вполне разумно.

В случае спиртов, обладающих очень длинными углеводородными цепями, из экспериментальных результатов, нетрудно усмотреть еще один эффект. В молекуле пара гидроксильная группа часто склонна прятаться (во всяком случае, отчасти) между извилинами углеводородного хвоста — так что поверхностная энергия молекул пара значительно уменьшается, начиная с цепей, имеющих в длину пять или шесть атомов углерода. В более коротких цепях гидроксильная группа, по всей вероятности, ничем не маскируется. Особенno интересные результаты, хорошо совпадающие с принципом независимого поверхностного действия, найдены для двух и трех-основных спиртов. Темпера-ния зависит в большой степени от того, смогут ли отдельные гидроксильные группы прийти в соприкосновение в молекуле пара и таким образом понизить поверхностную энергию.

Эта теория может быть легко распространена на вычисления парциальных давлений пара в бинарных смесях. Полная теория, учитывающая ориентацию и сегрегацию, была бы слишком сложна, но во многих случаях, когда силы, действующие между молекулами, не слишком велики, этими эффектами можно пренебречь в первом приближении. Если принять распределение и ориентацию молекул по законам вероятности, полную поверхностную энергию на одну молекулу в растворе любой концентрации, выраженную в зависимости от поверхностной энергии на поверхности раздела γ_{ac} и от парциальных поверхностей a и c , то можно вычислить работу, необходимую для перевода молекул из жидкой фазы в парообразную и, таким образом, применяя уравнение Больцмана, можно вычислить отклонения от закона Рауля.

Отсюда для парциального давления жидкости в бинарной смеси получается:

$$P_A = AP_A e^{-\frac{\varphi S_A \beta^2}{kT}},$$

где P_A есть парциальное давление вещества A , P_A — общее давление чистого компонента A ; молярная концентрация компонента A представлена в этом уравнении через A . S_A есть поверхность, приходящаяся на одну молекулу; φ — константа, характерная для бинарной смеси, но независимая от концентрации компонентов, которая может быть вычислена из a , c , γ_{ac} и т. д. Количество β может быть названо парциальной поверхностью компонента B в бинарной смеси A и B . Оно соответствует обычному представлению о молярной концентрации, но выражается не отношением числа молекул, а отношением их поверхностей.

Таким образом

$$\beta = \frac{BS_B}{AS_A + BS_A}.$$

Это уравнение с одной только произвольной постоянной φ , повидимому, в общем лучше согласуется с опытными данными, чем несколько сходное с ним уравнение с двумя произвольными постоянными, выведенное Ван-Лааром (van-Laar) на основании термодинамических соображений.

Смит (C. P Smyth) недавно применил это уравнение в связи с измерениями упругостей пара бинарных смесей. Совпадение большей частью вполне удовлетворительно, но, как и следовало ожидать, более полярные молекулы, напр. в смесях спирта с водой, дают значительные отклонения. Возможно, что при дальнейшем развитии теории эти отклонения большей частью смогут быть связаны с ориентацией и ассоциацией молекул в жидкости.

Таким образом, изложенные мною взгляды могут быть применены, часто с большой степенью точности, при изучении взаимодействий между молекулами органических веществ. Энергетические взаимоотношения, основанные на представлении о поверхностных силах между молекулами совместно с уравнением Больцмана, часто позволяют делать заключения относительно механизма различных поверх-

ностных явлений. Например, часто предполагалось, что в растянутых масляных пленках на воде молекулы могут оставаться в стоячем положении на поверхности, не соприкасаясь. Простые энергетические соображения того рода, как применявшиеся нами до сих пор, сразу же показывают, что это невозможно. В случае длинных цепей молекулы могут соприкасаться друг с другом, при коротких же цепях они могут отделяться друг от друга, но в таком случае должны лежать плоско на поверхности воды. Принцип независимого поверхностного действия дает нам в руки величайшее оружие против невозможных гипотез.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Hardy H. B., Proc. Roy. Soc. (London) *86A*, 634 (1912), *88A*, 330 (1913).
2. Langmuir I., Chem. Met. Eng. *15*, 468 (1916).
3. Langmuir I., J. Am., Chem. Soc. *39*, 1848 (1917).
4. Langmuir I. Colloid Chemistry, ed. by Jerome Alexander, 525-46 (1926).
5. Born M. и Landé A. Verhandl. deutsch. physik. Ges. *20*, 210 (1918).
6. Born M., Verhandl. d. phys. Ges. *20*, 230 (1918).
7. Debye P., Physik. Zeitschr. *22*, 302 (1921).
8. Debye P., и Hückel E., Physik. Z. *24*, 185, 305 (1923).
9. Debye P., Physik. Z. *21*, 178 (1920).
10. Debye P., Polar Molecules, стр. 8, 12, 29, 43, N-Y (1929).
11. Debye P., Handbuch der Radiologie *6*, 633 — 43 (1925).
12. Langmuir I., Colloid Symposium Monograph, т. III, 1925.
13. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. *40*, 1361 (1918).
14. Langmuir I., Proc. Nat. Acad. Sc. *3*, 141 (1917).
15. Langmuir I., Phys. Rev. *22*, 357 (1923).
16. Langmuir I., и Kingdon K. H., Proc. Roy. Soc. (London) *107A*, 61 (1925).
17. Harkins W. D., Brown и Davies, J., Am. Chem. Soc. *39*, 354 (1917). Harkins, Davies и Clark J. Am. Chem. Soc. *39*, 541 (1917); см. также обзор работ: Harkins Colloid Chemistry (J. Alexander) (1926).
18. Langmuir I., Trans. Faraday Soc. *17*, 621 (1921).
19. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. *37*, 1148, (1915).
20. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. *38*, 2272 (1916).