

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

В. К. Семенченко

§ 1. В настоящее время мы рассматриваем молекулярные силы как силы электрические, поэтому а priori ясно, что такие проявления молекулярных сил, как явления поверхностного натяжения, растворимости, адсорбции и т. п., должны быть связаны с электрическими свойствами молекул. Эта естественная мысль нашла свое отражение в подразделении молекул на „полярные“ и „неполярные“. Понятие полярности связывается с электрической асимметрией молекулы, за меру полярности большинство физиков по предложению Дебая¹ применяет величину дополнительного момента.

Однако легко показать недостаточность этой характеристики свойств молекулы с точки зрения молекулярной физики. Рассмотрим два простых примера: гомологический ряд насыщенных спиртов и кислот. Дипольные моменты для членов каждого ряда (значения которых представляют средние из данных, приводимых в книге Дебая „Полярные молекулы“), как показывает табл. 1, равны в пределах ошибок опыта.

ТАБЛИЦА 1

С п и р т ы	Дипольн. момент × 10 ¹⁸	К и с л о т ы	Дипольн. момент × 10 ¹⁸
Метиловый	1,68	Муравьиная	1,19
Этиловый	1,69	Уксусная	0,74
Пропиловый	1,63	Пропиловая	0,63
Бутиловый	1,69	Масляная	0,68
Амиловый	1,62	Валериановая	0,63
Гептиловый	1,64		
Гексиловый	1,70		

Единственным исключением является муравьиная кислота, момент которой больше моментов всех остальных кислот. Равенство моментов всех спиртов и кислот и большая величина момента муравьиной кислоты вполне понятны, если мы предположим, что в спиртах носителем момента является группа >C—OH , а в кислотах >C.COOH . Муравьиная кислота

¹ Дебай, Полярные молекулы, стр. 31, ГНТИ, М.—Л. 1931.

не содержит группы >C—COOH , поэтому ясно, что ее момент должен быть иным, чем у остальных кислот. Если считать, что молекулярное силовое поле определяется величиной дипольного момента, то все жирные спирты и кислоты должны обладать совершенно одинаковой растворимостью, адсорбируемостью и поверхностной активностью. Это положение находится в резком противоречии с опытом, так как растворимость и поверхностная активность, например, метилового и гептилового спирта в воде, являются величинами совершенно различных порядков. Те же самые рассуждения применимы и к кислотам.

Все это показывает необходимость введения какой-то новой величины, более правильно изображающей действительные свойства и поведения молекул. Следующий параграф содержит попытку найти эту величину путем уточнения введенного мною еще в 1927 г.¹ понятия обобщенного момента использования этого понятия для вывода некоторых основных законов, относящихся к поверхностному натяжению растворов.

§ 2. О понятии „обобщенный момент“

Рассмотрим два простых примера, которые ясно показывают, почему электрический момент (понимаемый в общем смысле как заряд иона, момент диполя, электрический момент инерции квадруполь и т. д.) не может характеризовать поведение молекул в молекулярном поле. Если мы имеем электрическое поле с напряжением E , причем в пределах молекулярных размеров поле можно считать однородным, то потенциальная энергия иона с зарядом e (элементарный электрический заряд, z — валентность) равна

$$u = -E_m e z. \quad (1)$$

Ясно, что по уравнению (1) все ионы одинаковой валентности имеют в этом поле равные потенциальные энергии.

Для иона, находящегося в жидкости с диэлектрической постоянной D , если мы будем считать его шаром радиуса a , потенциальная энергия u приближенно равна:

$$u_m = -\frac{e^2 z^2}{2Da} = -\frac{e z}{2Da} e z. \quad (2)$$

Эта формула показывает, что ионы одинаковой валентности, но различных размеров, могут иметь различные потенциальные энергии. Кроме того, сравнивая (1) и (2), мы находим, что напряжение молекулярного поля E_m равно:

$$E_m = \frac{e z}{2Da}, \quad (2')$$

т. е. зависит от заряда и размеров иона. Последнее обстоятельство является чрезвычайно существенным. Оно связано с тем, что молекулярные силы прежде всего являются поляризационными силами.

¹ ZS f. phys. Chem., 129, 176 (1927).

Совершенно аналогичные соотношения мы имеем и в случае дипольных молекул. Для однородного поля потенциальная энергия диполя равна:

$$u = (E) = -E\mu \cos \vartheta, \quad (3)$$

где E и μ — абсолютные величины напряжения поля и дипольного момента, ϑ — угол между осью диполя и направлением поля. Потенциальную энергию диполя в жидкости мы вычислим приближенно следующим образом: положим, что шарообразная дипольная молекула окружена шарообразными дипольными молекулами растворителя; учитывая только первый слой, мы будем иметь:

$$u_m = -\frac{\mu_1 \mu_2}{(a_1 + a_2)^3} f(n_1, \vartheta, \varphi), \quad (4)$$

где μ_1 и μ_2 — моменты молекул, a_1 и a_2 — их радиусы, f — некоторая функция числа молекул, окружающих первую, и углов между осями поля. Опять мы видим, что напряжение молекулярного поля E_m также и в случае диполя в дипольной же среде зависит от свойств индуцирующей это поле молекулы, так как

$$E_m = -\frac{\mu_2}{(a_1 + a_2)^3} f(n_1, \vartheta, \varphi). \quad (4')$$

Эти примеры показывают, что в общем случае невозможно разделить потенциальную энергию на два множителя, из которых один содержал бы только величины, характеризующие молекулу одного вида, второй — величины, относящиеся только к молекуле второго вида. В некоторых частных случаях, однако, введение такой величины возможно и, как мы покажем дальше, позволяет сделать некоторые интересные выводы. Рассмотрим эти случаи.

1. Если радиусы молекулы равны, то мы получаем:

$$u_m = -\frac{\mu_1 \mu_2}{(2a)^3} f; \quad E_m = -\frac{\mu_2}{(2a)^3} f. \quad (4'')$$

Назовем величину $\frac{\mu}{a^3} = m$ „обобщенным моментом“ молекулы. Потенциальная энергия молекулы первого вида, окруженной молекулами второго вида, равна:

$$u_m = Am_1 \mu_2; \quad A = -\frac{f}{8}.$$

2. Размеры одной из молекул значительно больше размеров другой, тогда, если например:

$$u_m = -\frac{\mu_1 \mu_2}{a_1^3 \left(1 + \frac{a_2}{a_1}\right)^3} f; \quad m_1 = \frac{\mu_1}{a^3}; \quad A = -\frac{f}{\left(1 + \frac{a_2}{a_1}\right)^3} \approx f. \quad (4''')$$

Если момент одной из молекул, например первой, является поляризационным, то он будет пропорционален полю, т. е.

$$m_1 = \alpha E; \quad E = \frac{m_2}{(a_1 + a_2)^3} f; \quad m_1 = \frac{\alpha m_2}{(a_1 + a_2)^3} f. \quad (5)$$

$$u_m = -\alpha \frac{m_2^2}{(a_1 + a_2)^6} f.$$

Этот случай можно свести снова к случаям, разобранным раньше

$$a_1 = a_2 \text{ или } a_1 \geq a_2.$$

Конечно, здесь разделение величин, характеризующих обе молекулы, невозможно провести даже приближенно, так как m_1 по формуле пропорционально m_2 . Но, когда мы сравниваем поведение поляризующих молекул в молекулярном поле одного и того же вещества, m_2 и a_2 остаются постоянными и введение понятия об обобщенном моменте, как мы покажем дальше, может оказаться полезным.

§ 3. Обобщенный момент и поверхностная активность

По принципу Больцмана концентрация вещества внутри раствора и на его поверхности связана соотношением:

$$n_{1s} = n_{1l} e^{-\frac{\psi_{1s} - \psi_{1l}}{kT}}, \quad (6)$$

где n_{1s} — растворенность вещества на поверхности, n_{1l} — внутри раствора, ψ_{1s} и ψ_{1l} — потенциальные энергии молекул в поверхностном слое и внутри раствора.

Аналогичное уравнение мы имеем и для молекул растворителя:

$$n_{2s} = n_{2l} e^{-\frac{\psi_{2s} - \psi_{2l}}{kT}}. \quad (6')$$

При малых концентрациях $n_1 \ll n_2$, вводя обобщенные моменты, мы можем написать:

$$\begin{aligned} \psi_{1l} &= A m_2 \mu_2; & \psi_{1s} &= \beta m_1 \mu_2; \\ \psi_{2l} &= A m_1 \mu_1; & \psi_{2s} &= \beta m_2 \mu_2. \end{aligned} \quad (7)$$

A и β обозначают средние значения функции f , которая зависит от углов между осями диполей и относительных количеств диполей обоих сортов. Так как молекулы, находящиеся в поверхностном слое, окружены другими молекулами только с одной стороны, абсолютная величина A должна быть больше β . Поэтому

$$\psi_{1s} - \psi_{1l} = \beta m_1 \mu_2 - A m_1 \mu_1 = \mu_2 (\beta - A) m_2. \quad (8)$$

Подставляя эти значения в (6) и (6') и деля уравнение (6) на (6'), мы получаем:

$$\frac{n_{1s}}{n_{2s}} = \frac{n_{1l}}{n_{2l}} e^{-\frac{\mu_2 (\beta - A)}{kT} (m_1 - m_2)} \quad (6'')$$

Учитывая, что β и A отрицательны и, следовательно, $\beta - A > 1$, и величина $\mu_2 \frac{\beta - A}{kT} = \gamma > 1$.

Умножая оба сомножителя выражения $-\gamma (m_1 - m_2)$ на -1 , мы получим $\gamma (m_2 - m_1)$, следовательно,

$$\frac{n_{1s}}{n_{2s}} = \frac{n_{1l}}{n_{2l}} e^{(\gamma m_2 - m_1)} \quad (6''')$$

При нашем анализе потенциальной энергии мы учитываем энергию взаимного отталкивания электронных оболочек молекул приближенно, вводя

некоторые эффективные радиусы шаров-молекул. Последовательное проведение этой точки зрения приводит еще к двум дополнительным уравнениям, смысл которых заключается в том, что в единице объема может поместиться ограниченное число молекул. Если мы обозначим эффективные объемы между молекул через v_1 и v_2 , то мы получим

$$n_{1s}v_1 + n_{2s}v_2 = 1 : n_{1i}v_1 + n_{2i}v_2 = 1. \quad (8)$$

Исключая при помощи этих уравнений n_{2s} и n_{2i} , мы получим:

$$n_{1s} = \frac{n_{1i} e^{\gamma(m_1 - m_2)} - 1}{1 + n_{1i}v_1(e^{\gamma(m_1 - m_2)} - 1)}. \quad (9)$$

Введя $N_1 = \frac{1}{v_1}$, число молекул первого вида, помещающихся в единице объема:

$$n_{1s} = \frac{N_1 n_{1i} e^{\gamma(m_1 - m_2)}}{N + n_{1i}(e^{\gamma(m_1 - m_2)} - 1)}. \quad (9')$$

Уравнение (9'), представляющее обобщение или, правильнее, детализацию, известного уравнения Ленгмюра, дает концентрацию вещества в поверхностном слое как функцию его концентрации внутри раствора и обобщенных моментов молекул растворителя и растворенного вещества.

Разберем частные случаи:

- 1) $m_1 = m_2$, $n_{1s} = n_{1i}$; адсорбции в поверхностном слое не происходит.
- 2) $m_1 > m_2$ (например в дипольной жидкости)

$$e^{\gamma(m_1 - m_2)} < 1; \text{ пусть } e^{\gamma(m_1 - m_2)} = 1 - \nu, \quad 0 < \nu < 1;$$

деля на

$$N : \frac{n_{1s}}{n_{1i}} = \frac{1 - \nu}{1 + \frac{n_{1i}}{N} \nu} < 1,$$

так как

$$1 - \nu < 1 + \frac{n_{1i}}{N} \nu.$$

$$3) m_1 < m_2 : e^{\gamma(m_1 - m_2)} = 1 + \nu > 1$$

$$\frac{n_{1s}}{n_{1i}} = \frac{1 + \nu}{1 + \frac{n_{1i}}{N} \nu} > 1; \text{ так как } \frac{n_{1i}}{N} \text{ всегда правильная дробь, а поэтому}$$

$$\nu > \frac{n_{1i}}{N} \nu.$$

Отсюда следует, что адсорбироваться в поверхностном слое будут вещества с меньшими обобщенными моментами.

Уравнение (9'), соединенное с термодинамическим уравнением Гиббса, позволяет теоретически интерпретировать правило Дюкло-Траубе, заключающееся, как известно, в том, что поверхностная активность $\frac{\partial \delta}{\partial n_1}$ правильно

возрастает при переходе от предыдущего члена гомологического ряда к последующему. Уравнение Гиббса с (9") дает:

$$G = - \frac{\partial \delta}{\partial n_{ii}} = \frac{kT\Gamma}{n_i} = \frac{kT}{\delta n_{ii}} (n_{is} - n_{ii}) = kT \left(\frac{Ne^{\gamma(m_i - m_i)}}{N + n_{ii}(e^{\gamma(m_i - m_i)} - 1)} - 1 \right). \quad (10)$$

$$\lim_{n_{ii} \rightarrow 0} G = \frac{kT}{\delta} \left(\frac{Ne^{\gamma(m_i - m_i)}}{N} - 1 \right) = \frac{kT}{\delta} (e^{\gamma(m_i - m_i)} - 1).$$

Отношение предельных значений активностей двух соседних членов гомологического ряда, имеющих обобщенные моменты m_i и m_{i+1} , равно:

$$\frac{G_{i+1}}{G_i} = \frac{e^{\gamma(m_i - m_i)} - 1}{e^{\gamma(m_i - m_i)} - 1} \approx \frac{m_i - m_{i+1}}{m_i - m_i} > 1, \quad (11)$$

если

$$m_{i+1} < m_i.$$

В пользу того, что обобщенный момент уменьшения от первых членов гомологического ряда к последующим, говорят простые геометрические соображения. Хотя молекулы жирных органических соединений менее всего похожи на шары, однако, во всяком случае их можно с известным приближением считать цилиндрами, имеющими равные основания. Длина их увеличивается от члена к члену, поэтому общий момент должен уменьшаться. Аналогичные суждения можно приложить и к ионам, обобщенный момент которых по формуле (2) обратно пропорционален их радиусу. С этой точки зрения можно объяснить наблюдения Ребиндера, показавшего, что $N(CH_3)_4I$ слабо повышает в водных растворах поверхностное натяжение, в то время как $N(C_2H_5)_4I$ и $N(C_4H_9)_4I$ понижает его.

Как общий результат наших рассуждений можно формулировать следующие положения:

1. Представление об обычном дипольном моменте или заряде иона недостаточно для того, чтобы выяснить различие в поведении молекул в молекулярном поле другого вещества. Недостаточность эта обуславливается тем, что молекулярное поле является прежде всего полем поляризационным, благодаря чему его напряжение зависит не только от электрических, но и от геометрических свойств индуцирующей его молекулы.

2. В общем случае выражение потенциальной энергии молекулы в силовом поле не разделимо на два множителя, каждый из которых содержит величины, характеризующие только одну из молекул. Это разделение можно произвести в некоторых частных случаях и ввести понятие обобщенного момента, являющегося отношением электрического момента к величине, характеризующей размеры молекулы.

3. Пользуясь понятием обобщенного момента, можно вывести уравнение, являющееся обобщением уравнения изотермы Лэнгмюра. Это уравнение показывает, что в поверхностном слое всегда адсорбируются молекулы с меньшими молекулами и что поверхностная активность возрастает при увеличении разности между величинами обобщенных моментов молекул растворителя и растворенного вещества (правило Дюкло-Траубе).