
ПОВЕРХНОСТИ
§ 154. Поверхностное натяжение

Везде в предыдущем мы пренебрегали эффектами, связанными с наличием поверхностей раздела между различными телами¹⁾. Поскольку при увеличении размеров (числа частиц) тела поверхностные эффекты растут гораздо медленнее, чем объемные, то пренебрежение ими при изучении объемных свойств тел вполне оправдано. Существует, однако, ряд явлений, которые связаны именно со свойствами поверхностей раздела.

Термодинамические свойства поверхности раздела полностью характеризуются одной величиной (функцией состояния тел), определяемой следующим образом. Обозначим площадь поверхности раздела посредством ξ и рассмотрим процесс обратимого изменения этой площади на бесконечно малую величину $d\xi$. Работа, затрачиваемая при таком процессе, очевидно, пропорциональна $d\xi$, т. е. может быть написана в виде

$$dR = \alpha d\xi. \quad (154,1)$$

Определяемая таким образом величина α и представляет собой основную характеристику поверхности раздела; она называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.

Формула (154,1) в точности соответствует формуле $dR = -P dV$ для работы при обратимом изменении объема тела. Можно сказать, что α играет для поверхности такую же роль, как давление для объема. В частности, легко показать, что на единицу длины контура, ограничивающего какой-либо участок поверхности раздела, действует сила, по величине равная α и направленная касательно к поверхности по внутренней нормали к контуру.

Мы подразумеваем при этом, что $\alpha > 0$; что это действительно так, доказывают следующие соображения. Если бы было $\alpha < 0$, то на ограничивающий поверхность контур действовали бы силы, направленные по внешней нормали к нему, т. е. стремящиеся «растянуть» поверхность; другими словами, поверхность раздела

¹⁾ В действительности, конечно, соприкасающиеся фазы разделены узким переходным слоем; не интересуясь его структурой, мы можем рассматривать его как геометрическую поверхность.

двух фаз стремилась бы неограниченно возрастать, т. е. фаз вообще не существовало бы, так как они смешались бы. Напротив при $\alpha > 0$ поверхность раздела стремится принять наименьшее возможное (при данном объеме обеих фаз) значение. Поэтому, например, если одна изотропная фаза погружена в другую, то она примет форму шара (при этом, конечно, мы пренебрегаем действием внешнего—гравитационного поля).

Обратимся к более подробному изучению поверхностного натяжения на границе раздела двух изотропных фаз—жидкости и пара—одного и того же чистого вещества. Если речь идет о поверхности раздела двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, то следует помнить, что их давление и температура связаны определенной функциональной зависимостью—уравнением кривой фазового равновесия. При этом α является функцией, по существу, не от двух, а всего от одной независимой переменной.

Без учета поверхностных эффектов дифференциал энергии системы из двух фаз (одного и того же вещества) при заданном объеме V всей системы имеет вид $dE = T dS + \mu dN$ (в равновесии температуры T и химические потенциалы μ обеих фаз одинаковы, что и дает возможность написать это равенство для всей системы сразу). При учете же наличия поверхностных эффектов к правой стороне этого равенства надо, очевидно, прибавить еще выражение (154,1):

$$dE = T dS + \mu dN + \alpha d\delta. \quad (154,2)$$

В качестве основной термодинамической величины, однако, удобно выбрать не энергию, а потенциал Ω —термодинамический потенциал по отношению к независимым переменным T , μ (и объему V). Удобство этой величины в данном случае связано с тем, что T и μ —величины, имеющие одинаковое значение в обеих фазах (между тем как давления при учете поверхностных эффектов уже, вообще говоря, не совпадают—см. § 156). Для ее дифференциала Ω (снова при $V = \text{const}$) имеем

$$d\Omega = -S dT - N d\mu + \alpha d\delta. \quad (154,3)$$

Термодинамические величины (такие, как E , Ω , S и т. п.) рассматриваемой системы можно представить в виде суммы двух частей—объемной и поверхностной. Такое разделение, однако, не однозначно, так как числа частиц в каждой из фаз определены лишь с точностью до числа частиц, находящихся в переходном слое между фазами; то же самое относится и к объемам фаз. Между тем эта неопределенность—как раз того же порядка величины, что и интересующие нас поверхностные эффекты. Мы сделаем разделение однозначным, подчинив его следующему естественному условию: объемы V_1 и V_2 обеих фаз определяются

так, чтобы наряду с равенством $V_1 + V_2 = V$ (где V — полный объем системы) имело место также и равенство

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N,$$

где N — полное число частиц в системе, а $n_1 = n_1(\mu, T)$ и $n_2 = n_2(\mu, T)$ — объемные плотности числа частиц в каждой из фаз (рассматриваемых как неограниченные). Эти два равенства фиксируют выбор объемов V_1, V_2 (и чисел частиц $N_1 = n_1 V_1, N_2 = n_2 V_2$), а тем самым и значения объемных частей всех других термодинамических величин. Будем отмечать объемные части индексом 0, а поверхностные — индексом s ; для числа частиц имеем по принятому нами определению $N_s = 0$.

Из (154,3) имеем при постоянных T и μ (а потому и постоянном α) $d\Omega = \alpha d\xi$; поэтому ясно, что $\Omega_s = \alpha \xi$. Таким образом,

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha \xi. \quad (154,4)$$

Поскольку энтропия $S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, s}$, то ее поверхностная часть¹⁾

$$S_s = - \frac{\partial \Omega_s}{\partial T} = - \xi \frac{d\alpha}{dT}. \quad (154,5)$$

Далее находим поверхностную свободную энергию; поскольку $F = \Omega + N\mu$, и $N_s = 0$, то

$$F_s = \alpha \xi. \quad (154,6)$$

Поверхностная же энергия

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT} \right) \xi. \quad (154,7)$$

Количество тепла, поглощающееся при обратимом изотермическом изменении площади поверхности от ξ_1 до ξ_2 , равно

$$Q = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T \frac{d\alpha}{dT} (\xi_2 - \xi_1). \quad (154,8)$$

Сумма тепла Q и работы $R = \alpha(\xi_2 - \xi_1)$ при этом же процессе равна, как и следовало, изменению энергии $E_{s2} - E_{s1}$.

¹⁾ Коэффициент α есть функция всего одной независимой переменной; для такой функции понятия частных производных по μ и по T сами по себе не имеют смысла. Однако тем самым, что мы положили

$$N_s = - \left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu} \right)_T = 0,$$

мы формально приняли, что $(\partial \alpha / \partial \mu)_T = 0$; в этих условиях, очевидно, имеет место

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_\mu,$$

что и использовано в (154,5).

К поверхностному натяжению между жидкостью и ее паром можно применить качественно закон соответственных состояний (§ 84). В духе этого закона следует ожидать, что безразмерное отношение α к составленной из критических температуры и давления величине с размерностью $\text{эрг}/\text{см}^2$ будет универсальной функцией от приведенной температуры $T/T_{\text{кр}}$:

$$\frac{\alpha}{(T_{\text{кр}} P_{\text{кр}}^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_{\text{кр}}}\right) \quad (154,9)$$

(при температурах, существенно ниже критической, это отношение равно примерно 4).

В критической точке жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, поверхность раздела между ними перестает существовать и коэффициент поверхностного натяжения должен обратиться в нуль. Основываясь на представлениях флуктуационной теории критической точки, можно выразить закон этого обращения в нуль в терминах введенных в § 148 критических индексов.

По мере приближения к критической точке ширина переходного слоя между обеими фазами возрастает, приобретая макроскопические размеры. В достаточной близости к критической точке эта ширина должна быть порядка величины корреляционного радиуса флуктуаций r_c . Для того чтобы получить поверхностное натяжение, достаточно умножить теперь ширину r_c на характерную величину плотности термодинамического потенциала, точнее — его сингулярной части, связанной с критическими явлениями. Эта плотность $\propto (-t)^{2-\alpha}$ (см. примечание на стр. 559)¹⁾. Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения $\propto r_c (-t)^{2-\alpha}$; заметив, что $r_c \propto (-t)^{-\nu}$ согласно (148,6) и что $2-\alpha = \nu d = 3\nu$ согласно (149,2), находим окончательно

$$\alpha \propto (T_{\text{кр}} - T)^{2\nu} \quad (154,10)$$

(B. Widom, 1965). Фактически $2\nu \approx 1,3^2$).

§ 155. Поверхностное натяжение кристаллов

Поверхностное натяжение анизотропного тела — кристалла — различно для различных его граней; можно сказать, что оно является функцией от направления грани (т. е. ее индексов Миллера). Эта функция имеет довольно своеобразный характер.

¹⁾ Обозначение поверхностного натяжения и критического индекса α одной буквой вряд ли может привести к недоразумениям.

²⁾ Ширина переходного слоя совпадает с корреляционным радиусом также и в ван-дер-ваальсовой теории, и потому закон $\propto (-t)^{2-\alpha-\nu}$ для поверхностного натяжения (без использования соотношения (149,2)) был бы справедлив и в этой теории. С $\alpha=0$, $\nu=1/2$ получилось бы $(-t)^{3/2}$.