

нему заменить на $v_{\text{ж}}\delta P_{\text{ж}}$. В правой же стороне подставляем химический потенциал пара в виде $\mu = T \ln P_{\text{г}} + \chi(T)$ и находим

$$\delta P_{\text{ж}} = P_{\text{ж}} - P_0 = \frac{T}{v_{\text{ж}}} \ln \frac{P_{\text{г}}}{P_0}.$$

Поскольку в данном случае $\delta P_{\text{ж}} \gg \delta P_{\text{г}}$, то разность $P_{\text{ж}} - P_0$ можно заменить на $P_{\text{ж}} - P_{\text{г}}$, и, используя формулу (156,2) для поверхностного давления, получаем окончательно

$$\ln \frac{P_{\text{г}}}{P_0} = \frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{rT}. \quad (156,7)$$

Для пузырька пара в жидкости аналогичным образом получаются те же формулы (156,6—7) с обратными знаками в них.

§ 157. Поверхностное натяжение растворов

Рассмотрим теперь поверхность раздела между жидким раствором и газообразной фазой; речь может идти о каком-либо газе и его растворе в жидкости, о жидком растворе и его паре и т. п.

Подобно тому как это было сделано в § 154, произведем разделение всех термодинамических величин рассматриваемой системы на объемные и поверхностные части; способ разделения фиксируется условиями $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ для объема и числа частиц растворителя. Другими словами, весь объем V системы делится целиком между двумя фазами, причем так, что, умножив V_1 и V_2 на соответствующие объемные плотности чисел частиц растворителя, мы получим в сумме как раз полное число N частиц растворителя в системе. Таким образом, по определению поверхностная часть $N_s = 0$.

Наряду с другими величинами будет представлено в виде суммы двух частей и число частиц растворенного вещества: $n = n_0 + n_s$. Можно сказать, что n_0 есть количество растворенного вещества, которое было бы заключено в объемах V_1 и V_2 , будь оно распределено в них с постоянной вдоль каждого из них концентрацией, равной объемной концентрации соответствующего раствора. Определенное таким образом число n_0 может быть как больше, так и меньше истинного полного числа частиц растворенного вещества n . Если $n_s = n - n_0 > 0$, то это значит, что растворенное вещество скапливается с повышенной концентрацией в поверхностном слое (так называемая положительная адсорбция). Если же $n_s < 0$, то это значит, что в поверхностном слое имеется пониженная по сравнению с объемной концентрация (отрицательная адсорбция).

Коэффициент поверхностного натяжения раствора является функцией уже не одной, а двух независимых переменных. Поскольку производная от потенциала Ω по химическому потенциалу

(взятая с обратным знаком) дает соответствующее число частиц, то n_s можно получить путем дифференцирования $\Omega_s = \alpha \xi$ по химическому потенциалу μ' растворенного вещества¹⁾:

$$n_s = - \frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu'} = - \xi \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'} \right)_T. \quad (157,1)$$

Предположим, что давление газообразной фазы настолько мало, что его влиянием на свойства жидкой фазы можно пренебречь. Тогда производную от α в (157,1), которая должна быть взята вдоль кривой равновесия фаз при заданной температуре, можно заменить производной, взятой при постоянном — равном нулю — давлении (и постоянной T). Рассматривая α как функцию температуры и концентрации c раствора, можно переписать формулу (157,1) в виде

$$n_s = - \xi \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial \mu'} \right)_{T, P}. \quad (157,2)$$

Но согласно термодинамическому неравенству (96,7) производная $(\partial \mu' / \partial c)_{T, P}$ всегда положительна. Поэтому из (157,2) следует, что n_s и $(\partial \alpha / \partial c)_T$ имеют противоположные знаки. Это значит, что если растворенное вещество повышает поверхностное натяжение (α возрастает с увеличением концентрации раствора), то оно адсорбируется отрицательно. Вещества же, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются положительно.

Если раствор слабый, то химический потенциал растворенного вещества имеет вид $\mu' = T \ln c + \psi(P, T)$, и, подставляя это выражение в (157,2), найдем

$$n_s = - \xi \frac{c}{T} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right)_T. \quad (157,3)$$

Аналогичная формула

$$n_s = - \xi \frac{P}{T} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T \quad (157,4)$$

получается для адсорбции газа (с давлением P) жидкой поверхностью.

Если слабым является не только раствор, но и адсорбция из него, то можно разложить α в ряд по степеням c и написать приближенно:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c,$$

¹⁾ Коэффициент α есть теперь функция двух независимых переменных, например μ' и T ; производная же $\partial \Omega_s / \partial \mu'$ должна браться при постоянных T и химическом потенциале μ растворителя. Но принятое нами условие

$$N_s = - \left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu} \right)_{\mu', T} = 0$$

означает, что мы формально положили $(\partial \alpha / \partial \mu)_{\mu', T} = 0$, что и дает возможность написать равенство (157,1) (ср. примечание на стр. 563).

где α_0 — поверхностное натяжение на границе двух фаз чистого растворителя. Из (157,3) находим тогда: $\alpha_1 = -n_s T / \xi c$, так что

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s T}{\xi}. \quad (157,5)$$

Обратим внимание на сходство этой формулы с формулой Вант-Гоффа для осмотического давления (роль объема играет здесь площадь поверхности).

§ 158. Поверхностное натяжение растворов сильных электролитов

Изменение поверхностного натяжения жидкости при растворении в ней сильного электролита может быть вычислено в общем виде для слабых растворов (*L. Onsager, N. Samaras, 1934*).

Обозначим посредством $w_a(x)$ дополнительную энергию, которую имеет ион (рода a) в связи с наличием свободной поверхности, от которой ион находится на расстоянии x ($w_a(x)$ стремится к нулю при $x \rightarrow \infty$). Концентрация ионов вблизи поверхности отличается от концентрации c_a в глубине раствора множителем

$$e^{-w_a/T} \approx 1 - \frac{w_a}{T}.$$

Поэтому вклад поверхности в полное число этих ионов в жидкости равен

$$n_{as} = -\frac{\xi c_a}{vT} \int_0^{\infty} w_a dx \quad (158,1)$$

(v — молекулярный объем растворителя).

Для вычисления поверхностного натяжения исходим из соотношения

$$\xi d\alpha = -\sum_a n_{as} d\mu'_a, \quad (158,2)$$

где суммирование производится по всем родам ионов в растворе. Для слабых растворов ($\mu'_a = T \ln c_a + \psi_a$)

$$\xi d\alpha = -T \sum_a \frac{n_{as}}{c_a} dc_a. \quad (158,3)$$

Подставляя сюда (158,1), находим

$$d\alpha = \frac{1}{v} \sum_a dc_a \int_0^{\infty} w_a dx. \quad (158,4)$$

Как будет видно из дальнейшего, основной вклад в интеграл возникает от расстояний x , больших по сравнению с межмоле-