

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-

кулярными расстояниями, но малых по сравнению с дебаевским радиусом $1/\kappa$.

Энергия ω_a складывается из двух частей:

$$\omega_a = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \frac{e^2 z_a^2}{4x} + e z_a \varphi(x). \quad (158,5)$$

Первый член связан с так называемой «силой изображения», действующей на заряд $e z_a$, расположенный в среде с диэлектрической постоянной ε на расстоянии x от ее поверхности. В силу неравенства $x \ll 1/\kappa$ экранирующий эффект ионного облака вокруг заряда не оказывает влияния на эту энергию. Во втором члене $\varphi(x)$ обозначает изменение (связанное с наличием поверхности) потенциала поля, создаваемого всеми остальными ионами в растворе. Это член, однако, в данном случае несуществен, поскольку он выпадает при подстановке (158,5) в (158,4) в силу электронейтральности раствора ($\sum c_a z_a = 0$, а потому и $\sum z_a d c_a = 0$).

Таким образом, произведя интегрирование в (158,4), найдем

$$d\alpha = \frac{(\varepsilon - 1)e^2}{4\varepsilon(\varepsilon + 1)v} \sum_a \ln \frac{1}{\kappa a} d(z_a^2 c_a).$$

Логарифмическая расходимость интеграла на обоих пределах подтверждает сделанное выше утверждение об области интегрирования. В качестве верхнего предела мы выбрали, конечно, радиус экранирования $1/\kappa$, а в качестве нижнего предела — некоторую величину a_a порядка атомных размеров (но различную для разных родов ионов). Вспомнив, что κ^2 пропорционально сумме $\sum z_a^2 c_a$, мы видим, что полученное выражение представляет собой полный дифференциал и может быть поэтому непосредственно проинтегрировано, давая в результате

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\varepsilon - 1)e^2}{8\varepsilon(\varepsilon + 1)v} \sum_a c_a z_a^2 \ln \frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2}, \quad (158,6)$$

где α_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, а λ_a — безразмерные постоянные.

Эта формула решает поставленную задачу. Обратим внимание на то, что растворение сильного электролита повышает поверхностное натяжение жидкости.

§ 159. Адсорбция

Под *адсорбцией* в узком смысле слова понимают те случаи, когда растворимое вещество концентрируется на поверхности конденсированной фазы (адсорбента)¹⁾, практически не про-

¹⁾ Для определенности мы имеем в виду адсорбцию из газообразной фазы.