

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.

никая в его объем. Образующуюся таким образом адсорбционную пленку можно характеризовать *поверхностной концентрацией* γ , определяемой как количество частиц адсорбированного вещества, приходящееся на единицу площади поверхности. При малых давлениях газа, из которого происходит адсорбция, концентрация γ должна быть пропорциональна давлению¹⁾; при больших же давлениях увеличение γ замедляется, стремясь к предельному значению, соответствующему образованию *мономолекулярной пленки* с плотно расположенными молекулами адсорбируемого вещества.

Пусть μ' — химический потенциал адсорбированного вещества. Тем же способом, как это было сделано в § 96 для объемных растворов, можно получить для адсорбции термодинамическое неравенство

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right)_T > 0, \quad (159,1)$$

вполне аналогичное неравенству (96,7). С другой стороны, согласно (157,1) имеем

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'}\right)_T = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'}\right)_T, \quad (159,2)$$

и ввиду неравенства (159,1) отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T < 0, \quad (159,3)$$

т. е. поверхностное натяжение убывает с увеличением поверхностной концентрации.

Минимальная работа, которую надо затратить для образования адсорбционной пленки, равна соответствующему изменению термодинамического потенциала Ω :

$$R_{\min} = \xi (\alpha - \alpha_0), \quad (159,4)$$

где α_0 — поверхностное натяжение на чистой поверхности. Отсюда находим, согласно (91,4), теплоту адсорбции

$$Q = - \xi T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha - \alpha_0}{T}\right)_P. \quad (159,5)$$

Адсорбционную пленку можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему, которая может быть как изотропной, так и анизотропной, несмотря на изотропию обеих

¹⁾ Это правило, однако, практически не выполняется для адсорбции на поверхности твердого тела ввиду того, что эта поверхность фактически не бывает достаточно однородной.

объемных фаз¹⁾. Возникает вопрос о возможных типах симметрии пленки.

В конце § 137 уже было указано, что хотя существование двумерной кристаллической решетки со сколь угодно большими размерами невозможно (ввиду размытия ее тепловыми флуктуациями), пленка может все же проявлять твердокристаллические свойства, если она ограничена сравнительно небольшими размерами. То же самое относится и к возможности существования жидкокристаллических пленок (см. конец § 141).

Подобно тому, как это имеет место у трехмерных тел, у двумерных пленок тоже возможно существование различных фаз. Условия равновесия двух фаз пленки требуют равенства, наряду с их температурами и химическими потенциалами, также и их поверхностных натяжений. Последнее условие соответствует условию равенства давлений в случае объемных фаз и выражает собой просто требование компенсации сил, с которыми действуют друг на друга обе фазы.

§ 160. Смачивание

Рассмотрим адсорбцию на поверхности твердого тела из пара адсорбируемого вещества с давлением, близким к давлению насыщения. Равновесная концентрация γ определяется условием равенства химического потенциала адсорбированного вещества μ' и химического потенциала пара μ_r . При этом могут иметь место различные случаи, смотря по характеру зависимости μ' от γ .

Представим себе, что количество адсорбированного вещества постепенно возрастает и адсорбционный слой переходит в макроскопически толстую жидкую пленку. Поверхностная концентрация γ приобретает при этом условный смысл величины, пропорциональной толщине пленки l : $\gamma = \rho l / m$, где m — масса молекулы, а ρ — плотность жидкости. При возрастании толщины пленки химический потенциал μ' вещества стремится к $\mu_{ж}$ — химическому потенциалу массивной жидкости. Условимся отсчитывать значение μ' (при заданных P и T) от этого предельного значения, т. е. будем ниже писать $\mu' + \mu_{ж}$ вместо μ' ; таким образом, по определению, $\mu' \rightarrow 0$ при $\gamma \rightarrow \infty$.

Химический потенциал пара можно представить в виде

$$\mu_r = \mu_{ж}(T) + T \ln \frac{P}{P_0},$$

¹⁾ Мы имеем здесь в виду адсорбцию на поверхности жидкости; адсорбция на твердой поверхности в данном аспекте не представляет интереса ввиду отмеченной выше фактической ее неоднородности.

Отметим, что в принципе возможна также анизотропия поверхности раздела между двумя изотропными фазами (жидкость и пар) одного и того же чистого вещества.