

легко видеть из (160,2)). Устойчивым пленкам отвечают ветви AB и FG ; интервал CE полностью неустойчив, а интервалы BC и EF метастабильны.

Обе границы области неустойчивости (точки B и F) в этом случае отвечают макроскопическим толщинам пленки. Неустойчивости в интервале от некоторой макроскопической толщины до молекулярной должна была бы соответствовать кривая изображенного на рис. 76, δ типа. Однако такая кривая будет скорее всего приводить просто к случаю несмачивания. Действительно, границе устойчивости соответствовала бы такая точка на ветви BC , в которой горизонтальная прямая отсекала бы одинаковые площади под верхней и над нижней частями кривой. Но это, вообще говоря, невозможно: последняя площадь, связанная с ван-дер-ваальсовыми силами (см. ниже), мала по сравнению с первой, связанной со значительно большими силами на молекулярных расстояниях. Это значит, что поверхностное натяжение на всей ветви BC будет больше, чем то, которое соответствовало бы молекулярной адсорбции на твердой поверхности, и потому пленка будет метастабильной.

Химический потенциал жидкой пленки (отсчитываемый от значения $\mu_{ж}$) характеризует отличие энергии вещества в пленке от его энергии в массивной жидкости. Ясно поэтому, что μ' определяется силами взаимодействия между атомами на расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами — расстояниях $\sim l$ (так называемые ван-дер-ваальсовы силы). Потенциал $\mu'(l)$ может быть вычислен в общем виде, причем результат выражается через диэлектрические проницаемости твердой стенки и жидкости (см. том IX).

§ 161. Краевой угол

Рассмотрим соприкосновение трех тел — твердого, жидкости и газа (или твердого и двух жидких); отличая их соответственно индексами 1, 2 и 3, обозначим коэффициенты поверхностного натяжения на их границах посредством α_{12} , α_{13} , α_{23} (рис. 77).

К линии соприкосновения всех трех тел приложены три силы поверхностного натяжения, каждая из которых направлена внутрь поверхности раздела между соответствующими двумя телами. Обозначим посредством θ угол между поверхностью жидкости и плоской поверхностью твердого тела — так называемый *краевой угол*. Значение этого угла определяется условием механического равновесия: равнодействующая трех сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твердого тела:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$

откуда

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \quad (161,1)$$

Если $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, т. е. поверхностное натяжение между газом и твердым телом больше, чем между твердым телом и жидкостью, то $\cos \theta > 0$ и краевой угол — острый (как на рис. 77). Если же $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, то краевой угол — тупой.

Из выражения (161,1) видно, что во всяком реальном случае устойчивого соприкосновения должно обязательно выполняться неравенство

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23}; \quad (161,2)$$

в противном случае условие равновесия привело бы к бессмысленному мнимому значению угла θ . С другой стороны, если понимать под α_{12} , α_{13} , α_{23} значения соответствующих коэффициентов для каждой пары тел самой по себе, в отсутствие третьего тела, то вполне может оказаться, что условие (161,2) не соблюдается. В действительности, однако, надо иметь в виду, что при соприкосновении трех различных веществ на поверхности раздела каждых двух из них может, вообще говоря, образовываться адсорбционная пленка третьего вещества, понижающая поверхностное натяжение. Получающиеся в результате коэффициенты α во всяком случае будут удовлетворять неравенству (161,2), и такая адсорбция непременно произойдет, если без нее это неравенство не выполняется.

Если жидкость полностью смачивает твердую поверхность, то на последней образуется не адсорбционная, а макроскопически толстая жидкая пленка. В результате газ будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностное натяжение между твердым телом и газом вообще выпадет из рассмотрения. Условие механического равновесия даст просто $\cos \theta = 1$, т. е. краевой угол будет равен нулю.

Аналогичные соображения справедливы для соприкосновения трех тел, из которых ни одно не является твердым — капля жидкости (3 на рис. 78) на поверхности другой жидкости (1), граничащей с газом (2). Краевые углы θ_1 и θ_2

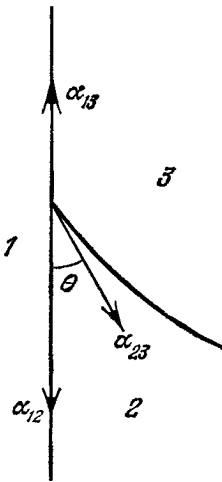


Рис. 77.

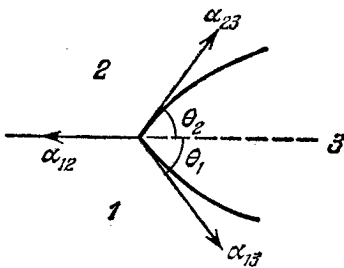


Рис. 78.

твердым — капля жидкости (3 на рис. 78) на поверхности другой жидкости (1), граничащей с газом (2). Краевые углы θ_1 и θ_2

в этом случае определяются равенством нулю равнодействующей трех сил поверхностного натяжения, т. е. векторной суммы:

$$\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0. \quad (161,3)$$

При этом, очевидно, каждая из величин α_{12} , α_{13} , α_{23} должна быть не больше суммы и не меньше разности двух других.

§ 162. Образование зародышей при фазовых переходах

Если вещество находится в метастабильном состоянии, то рано или поздно оно перейдет в другое — устойчивое. Например, переохлажденный пар с течением времени конденсируется в жидкость; перегретая жидкость превращается в пар. Этот переход совершается следующим образом. В однородной фазе образуются благодаря флуктуациям небольшие скопления другой фазы; например, в паре образуются капельки жидкости. Если пар является устойчивой фазой, то эти капельки всегда неустойчивы и с течением времени исчезают. Если же пар переохлажден, то при достаточно больших размерах появившихся в нем капелек последние оказываются устойчивыми и с течением времени будут продолжать расти, делаясь как бы центрами конденсации пара. Достаточно большие размеры капелек необходимы для того, чтобы скомпенсировать энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела между жидкостью и паром¹⁾.

Таким образом, существует определенный минимальный критический размер, которым должен обладать возникающий в метастабильной фазе, как говорят, *зародыш* новой фазы, для того чтобы он стал центром образования этой фазы. Поскольку для размеров, меньших и больших критического, устойчива одна или другая фаза, то «критический зародыш» находится в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой. Ниже идет речь о вероятности возникновения именно таких зародышей²⁾. Ввиду быстрого убывания вероятности флуктуаций с возрастанием их размеров, начало фазового перехода определяется вероятностью возникновения зародышей именно этих минимально необходимых размеров.

Рассмотрим образование зародышей в изотропных фазах — образование капелек жидкости в переохлажденном паре или пузырьков пара в перегретой жидкости. Зародыш можно считать шарообразным, так как благодаря очень малым размерам влиянием поля тяжести на его форму можно полностью пренебречь. Для зароды-

¹⁾ Следует иметь в виду, что описываемый механизм образования новой фазы может реально осуществляться лишь в достаточно чистом веществе. На практике же центрами образования новой фазы обычно являются всякого рода загрязнения — пылинки, ионы и т. п.

²⁾ Расчет вероятности возникновения зародышей произвольной величины, демонстрирующий описанные соотношения, — см. задачу 2.