

§ 65. Поверхностное натяжение и поверхностное давление

До сих пор мы рассматривали равновесие соприкасающихся фаз, не учитывая особых свойств поверхности раздела и их влияния на равновесие. Если, однако, фазы, находящиеся в равновесии, обладают развитой поверхностью, то полное пренебрежение поверхностными эффектами может внести существенную погрешность в произведенные расчеты. В этом параграфе мы учтем влияние поверхности на равновесие фаз.

Молекулы, расположенные в тонком слое, непосредственно прилегающем к поверхности раздела, находятся в условиях, отличных от условий у молекул, находящихся в объеме. Они взаимодействуют не только с молекулами своей фазы, но также и с близлежащим слоем молекул чужой фазы. Благодаря этому строение и физические свойства тонкого слоя вещества, толщиной порядка радиуса молекулярного взаимодействия, оказываются отличными от объемных.

Детальное рассмотрение свойств поверхностного слоя потребовало бы знания механизма молекулярного взаимодействия. Подобная теория была бы весьма сложна. Поэтому мы должны упростить задачу, заменив поверхностный слой конечной толщины идеализированной, бесконечно тонкой поверхностью раздела, разграничивающей обе фазы. Такой идеализированный, бесконечно тонкий поверхностный слой мы будем кратко называть поверхностью. Площадь поверхности является новым примером параметра, характеризующего состояние системы. При данном значении объема система может иметь различную поверхность Σ , причем каждому значению Σ отвечает определенное состояние системы.

Изменение поверхности системы сопровождается получением или затратой работы. Для образования новой поверхности частица из объема должна перейти на поверхность, что требует затраты работы. Обозначим обобщенную силу, отвечающую параметру Σ , через γ .

Если изменение поверхности производится при постоянной температуре, то работа изменения поверхности ($dW = -\gamma d\Sigma$) равна убыли свободной энергии ($-dF_{\text{поверх}}$), так что

$$dF_{\text{поверх}} = \gamma d\Sigma. \quad (65,1)$$

Величина γ , представляющая свободную энергию единицы поверхности, называется поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение γ зависит от природы поверхности (иначе говоря, от природы образующих ее фаз), а также от температуры. Значение γ не зависит, однако, от площади поверхности. Поэтому можно написать

$$F_{\text{поверх}} = \gamma \Sigma. \quad (65,2)$$

Состоянию равновесия незамкнутой системы при постоянной температуре и объеме отвечает минимум свободной энергии. Поверхность раздела фаз представляет пример такой системы. Поэтому в состоянии равновесия поверхность раздела фаз имеет минимальное возможное значение. При одновременном изменении величины поверхности и температуры в системе изменение свободной энергии поверхности имеет вид

$$dF_{\text{поверх}} = -S_{\text{поверх}} dT + \gamma d\Sigma. \quad (65,3)$$

Из формулы (65,3) следует, что энтропия поверхности определена соотношением

$$S_{\text{поверх}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\Sigma} = -\Sigma \frac{d\gamma}{dT}, \quad (65,4)$$

позволяющим выразить $S_{\text{поверх}}$ через поверхностное натяжение.

Наряду со свободной энергией поверхности можно написать выражение для энергии поверхности $E_{\text{поверх}}$:

$$E_{\text{поверх}} = F_{\text{поверх}} + TS_{\text{поверх}} = \gamma\Sigma - T \frac{d\gamma}{dT} \Sigma = \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}\right) \Sigma. \quad (65,5)$$

Последняя формула показывает, что было бы ошибочным определить поверхностное натяжение как энергию единицы поверхности.

Для дифференциала энергии поверхности можно написать

$$dE_{\text{поверх}} = T dS_{\text{поверх}} + \gamma d\Sigma. \quad (65,6)$$

Из последнего равенства следует соотношение

$$\left(\frac{\partial S_{\text{поверх}}}{\partial \Sigma}\right)_{E_{\text{поверх}}} = -\frac{\gamma}{T}. \quad (65,7)$$

Заметим, что в (65,7) нельзя подставить непосредственно (65,4). Это привело бы к неверной формуле $\frac{d\gamma}{dT} = -\frac{\gamma}{T}$. Производная в (65,7) берется при постоянной энергии поверхности, но из (65,5) следует, что $\frac{d\gamma}{dT} \Sigma = \frac{\gamma\Sigma - E_{\text{поверх}}}{T}$, а из (65,4) — что $S_{\text{поверх}} = -\frac{\gamma\Sigma - E_{\text{поверх}}}{T}$. Дифференцируя при $E_{\text{поверх}} = \text{const}$ последнее выражение, вновь приходим к формуле (65,7).

Изменение энергии поверхности можно разбить на работу и количество тепла:

$$dE_{\text{поверх}} = T dS_{\text{поверх}} + \gamma d\Sigma = dQ + dW.$$

С учетом (65,4) отсюда следует, что количество тепла, поглощающегося при обратимом увеличении площади поверхности на 1 см^2 , равно

$$Q = (T \Delta S)_{\Delta \Sigma=1} = -\frac{d\gamma}{dT}. \quad (65,8)$$

Теплоемкость единицы поверхности (при постоянном значении площади поверхности $\Sigma = 1$) можно определить как

$$c_{\Sigma} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\Sigma=1} = -T \frac{d^2 \gamma}{dT^2}. \quad (65,9)$$

Все величины, характеризующие термодинамические свойства поверхности, определяются через поверхностное натяжение и ее производные по температуре.

Температурная зависимость поверхностного натяжения в настоящее время может быть установлена теоретически только для квантовых жидкостей (жидкого гелия II). Отделить движение молекул поверхностного слоя от движения частиц в объеме жидкости при высоких температурах не представляется возможным. Поэтому имеющиеся попытки расчета поверхностного натяжения без учета этой связи не выдерживают критики.

Поверхностное натяжение изменяет условие равновесия фаз.

Условие равновесия в системе, состоящей из двух фаз и поверхности раздела, при $T = \text{const}$ можно записать в виде $dF = dF_1 + dF_2 + dF_{\text{поверх}} = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma d\Sigma = 0$. Поскольку объем всей системы остается постоянным, $dV_2 = -dV_1$, так что

$$-(p_1 - p_2) dV_1 + \gamma d\Sigma = 0$$

или

$$p_1 = p_2 + \gamma \frac{d\Sigma}{dV_1}. \quad (65,10)$$

Величина $d\Sigma/dV_1$ представляет кривизну поверхности раздела

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны. В случае сферической поверхности

$$\frac{d\Sigma}{dV_1} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}.$$

При этом радиус-вектор считается положительным, если он направлен в глубь первой фазы. Таким образом, окончательно имеем

$$p_1 = p_2 + \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (65,11)$$

Величина $\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ носит название давления Лапласа, а формула (65,11) — формулы Лапласа. Формула Лапласа показывает, что давление в первой фазе уравнивается суммой давления во второй фазе и давления Лапласа. В частном случае

плоской поверхности раздела давления Лапласа обращается в нуль, поскольку для плоской поверхности $r_1 \rightarrow \infty$, $r_2 \rightarrow \infty$.

Наличие поверхностного натяжения изменяет не только условие механического равновесия, но и условие фазового равновесия для обмена частицами.

Именно, хотя в поверхности раздела при фазовом равновесии не может происходить какой-либо задержки частиц и переход их из одной фазы в другую происходит беспрепятственно, условие (61,4) будет теперь выполняться при несколько измененном значении давления (по сравнению с давлением в точке фазового перехода при той же температуре при плоской поверхности раздела).

Рассмотрим случай фазового равновесия между каплями жидкости и ее паром. Будем считать капли сферическими с радиусом r .

Условие равновесия для обмена частицами будет иметь вид

$$\mu_1(p'', T) = \mu_2(p', T), \quad (65,12)$$

где p'' — давление насыщенного пара, p' — соответствующее давление в жидкой капле, а T — температура перехода. Последнюю примем равной температуре перехода при плоской поверхности. То же условие на плоской поверхности имеет вид

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (65,13)$$

Вычитая (65,13) из (65,12), находим

$$\mu_1(p'', T) - \mu_1(p, T) = \mu_2(p', T) - \mu_2(p, T). \quad (65,14)$$

Поскольку сжимаемость жидкости весьма мала, различие в давлениях p' и p также мало. Ввиду этого можно написать

$$\mu_2(p', T) - \mu_2(p, T) = \mu_2(p + \Delta p, T) - \mu_2(p, T) = \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \Delta p = v_2 \cdot \Delta p, \quad (65,15)$$

где v_2 — объем, приходящийся на одну частицу в жидкой фазе, и Δp — разность давлений в жидкости при сферической и плоской поверхности. Последняя равна, очевидно,

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}.$$

Изменение давления насыщенного пара над сферической каплей по сравнению с плоской поверхностью в общем случае не мало и разлагать левую часть (65,14) в ряд нельзя. Мы перенишем ее, воспользовавшись общей формулой для парциального потенциала (60,5) идеального газа. Считая пар идеальным газом, находим

$$kT \ln \frac{p''}{p} = v_2 \frac{2\gamma}{r}. \quad (65,16)$$

Формула (65,16) связывает давление насыщенного пара над каплей с ее радиусом. Записав ее в виде

$$p'' = p e^{\frac{2\sigma_2 \gamma}{rkT}}, \quad (65,17)$$

мы видим, что p'' быстро растет с уменьшением радиуса капли и для мелких капель может стать весьма заметным.

Например, для водяных капель при $\gamma \approx 80 \text{ эрг/см}^2$ и при $r = 10^{-6} \text{ см}$ и $T \approx 300^\circ \text{ К}$ давление $p'' \approx 1,1 p$, т. е. давление пара над каплей превышает давление над плоской поверхностью на 10%.

Формула (65,17) показывает, что система, состоящая из набора капель различных размеров, находится в состоянии неустойчивого равновесия. Мелкие капли, обладающие избыточной энергией, связанной с поверхностным давлением, будут испаряться; на крупных каплях будет происходить конденсация паров. Этот процесс, именуемый перегонкой капель, будет продолжаться до тех пор, пока вся жидкость не перейдет в капли самого большого размера.

Другое важное явление, связанное с изменением давления пара над искривленной поверхностью, наблюдается в капиллярах, смачиваемых жидкостью. В таких капиллярах поверхность мениска будет вогнутой, так что в формуле (65,17) нужно написать знак минус. Давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью оказывается при этом меньшим, чем над плоской поверхностью. Благодаря этому в тонких капиллярах происходит конденсация паров еще до того, как она происходит при той же температуре над плоской поверхностью. Это явление именуется капиллярной конденсацией.

Формула (65,17), выведенная для равновесия в системе жидкость — пар, качественно справедлива и в других случаях фазового равновесия, например, в системе кристалл — пар.

§ 66. Адсорбция газов

Одним из важнейших эффектов, связанных с особыми свойствами поверхности раздела фаз, является адсорбция. Под адсорбцией понимают накопление некоторого вещества на поверхности твердой или жидкой фазы. Обычно адсорбирующееся вещество распределяется на поверхности раздела фаз, практически совершенно не проникая в глубь конденсированной фазы. Явление адсорбции наблюдается при самых различных комбинациях фаз. Чаще всего на практике приходится иметь дело с адсорбцией газов на поверхности твердого тела. Рассмотрением этого случая адсорбции мы ограничимся в данном параграфе.