

УДК 532.614

К ВОПРОСУ О ВЕЛИЧИНЕ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–РАСПЛАВ В СИНГУЛЯРНЫХ ТОЧКАХ

© 2022 г. М. П. Дохов*

*Кабардино–Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова,
Нальчик, Россия*

**e-mail: innagubachikova@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 03.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

В статье проведен анализ полученных нами ранее термодинамических формул, позволяющих вычислять межфазную энергию на границе твердое тело–собственный расплав и удельную свободную поверхностную энергию твердого тела по известным значениям поверхностной энергии расплава и краевого угла. Формулы применимы и в случае неоднородных твердо–жидких систем, если известен температурный коэффициент поверхностной энергии твердого тела, который необходим для приведения поверхностной энергии твердого тела к температуре, при которой измерен краевой угол. Формулы проверялись нами, рассчитывая межфазные энергии границ раздела кристалл–расплав и кристалл–пар по известным экспериментальным данным и по нашим измерениям краевых углов в однокомпонентных органических и неорганических веществах, а также в нескольких металлических системах. Полученные результаты свидетельствуют о надежности данного метода расчета межфазных характеристик. Что касается неоднородных трехфазных систем, то при этом возникают трудности, о которых речь пойдет ниже. Известно, что, чем меньше краевой угол, тем меньше межфазная энергия на границе твердое тело–расплав. Однако никто не доказал, почему при угле смачивания равном нулю, межфазная энергия также равна нулю. Данная работа объясняет причины подобного явления.

Ключевые слова: поверхностная энергия, межфазная энергия, краевой угол, кристалл, жидкость (расплав), температурный коэффициент, сингулярная точка

DOI: 10.31857/S023501062204003X

ВВЕДЕНИЕ

В [1] нами были получены формулы, позволяющие вычислять как поверхностную энергию твердого тела со своим насыщенным паром σ_{SV} , так и межфазную энергию на границе твердое тело–жидкость (расплав) σ_{SL} по известным значениям поверхностной энергии расплава с насыщенным паром σ_{LV} и краевого угла θ , образуемого этим расплавом на поверхности твердого тела. Необходимость таких формул определяется тем, что уравнение Юнга содержит четыре величины, из которых только две надежно измеряются в эксперименте: σ_{LV} и угол смачивания θ . Прямого метода измерения межфазной энергии не существует, поэтому ее нужно только рассчитывать. Что же касается поверхностной энергии твердых тел (кристаллов), то до недавнего времени количество измерений σ_{SV} было невелико. В настоящее время усилиями, в основном, исследователей КБГУ достигнуты существенные результаты в экспериментальном измерении поверхностной энергии твердых тел σ_{SV} . В более сложном положении нахо-

дится измерение температурного коэффициента поверхностной энергии $\Delta\sigma_{SV}/\Delta T$ твердых тел, особенно высокотемпературных.

Цель настоящей работы – попытаться теоретически обосновать полученные ранее формулы для расчетов межфазной энергии на границе твердое тело–расплав и поверхностной энергии твердое тело–пар, а также обратить внимание исследователей на возможности применения этих формул.

Актуальность настоящей работы заключается в формулировке и доказательстве теоремы о равенстве нулю межфазной энергии на границе раздела твердое тело–расплав, при угле смачивания равном нулю. Эту теорему можно сформулировать так: в трехфазной равновесной термодинамической системе, равенству нулю краевого угла соответствует равенство нулю межфазной энергии на границе раздела твердое тело–расплав.

Условие равенства нулю межфазной энергии на границе раздела твердая фаза – расплав при краевом угле, равном нулю, выполняется точно, а не приближенно, как некоторые исследователи писали, что при $\theta \rightarrow 0$, $\sigma_{SL} \rightarrow 0$. В действительности получается, что при $\theta = 0$, $\sigma_{SL} = 0$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа образования зародыша жидкости в объеме и на поверхности поликристаллической фазы и межфазная энергия

Сначала рассмотрим образование зародыша в большом объеме изотропного твердого тела в условиях постоянства температуры и давления. Тогда, согласно Гиббсу, изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG складывается из двух составляющих (рис. 1),

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V, \quad (1)$$

первое из которых связано с возникновением поверхности раздела фаз

$$\Delta G_S = \sigma_{SL} S = 4\pi r^2 \sigma_{SL}, \quad (2)$$

где S – поверхность образовавшегося зародыша, σ_{SL} – межфазная энергия границы раздела твердое тело–расплав. Второе слагаемое равно

$$\Delta G_V = V_3 \Delta\mu_V = \frac{4}{3} \pi r^3 n_V \Delta\mu_V, \quad (3)$$

где $\Delta\mu_V$ – изменение химического потенциала при изменении агрегатного состояния при данных давлении и температуре, отнесенное к единице объема возникшего зародыша, V_3 – объем зародыша, n_V – число частиц в единице объема. Предполагается, что законы макроскопической термодинамики справедливы для зародыша. Для зародыша сферической формы

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 n_V \Delta\mu_V. \quad (4)$$

В формуле (4) знак минус обусловлен тем, что $\mu_T - \mu_P = -\Delta\mu_V < 0$.

Размер критического зародыша внутри твердого тела найдем из условия максимума изменения энергии Гиббса. С этой целью, продифференцируем энергию Гиббса по радиусу кривизны зародыша и приравняем полученный результат к нулю при $r = r_k$:

$$\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} \right|_{r=r_k} = 0. \quad (5)$$

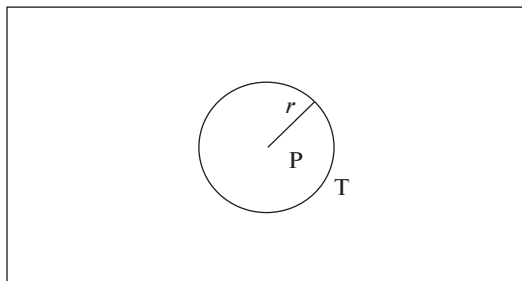


Рис. 1. К выводу уравнения, определяющего работу образования зародыша расплава в объеме твердого тела, P, T – расплав, твердое тело.

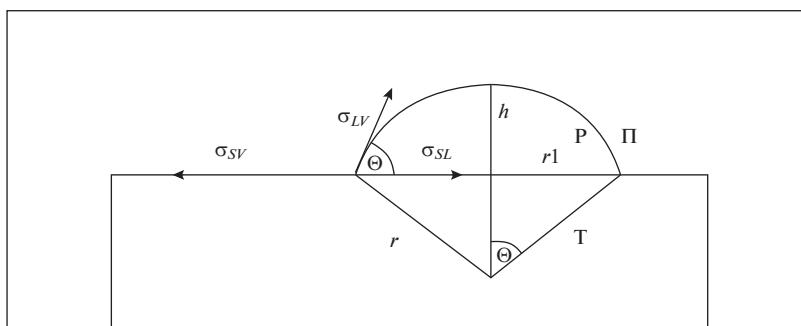


Рис. 2. Комбинированный рисунок к выводу уравнения, определяющего работу образования зародыша расплава на поверхности твердой фазы. P, T, П – расплав, твердое тело, пар.

Найдя производную и решая (4) относительно r_k , получим

$$r_k = \frac{2\sigma_{sl}}{n_V \Delta\mu_V}. \quad (6)$$

Подставляя (6) обратно в (4) найдем работу для образования зародыша критического размера [2, 3]

$$A_K = -\frac{4}{3} \pi n_V \Delta\mu_V \frac{8\sigma_{SL}^3}{n_V^3 \Delta\mu_V^3} + 4\pi \cdot \frac{4\sigma_{SL}^3}{n_V^2 \Delta\mu_V^2} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3n_V^2 \Delta\mu_V^2}. \quad (7)$$

Теперь рассмотрим процесс образования, например, зародыша жидкости на горизонтальной плоской твердой поверхности (рис. 2).

Опыт показывает, что угол смачивания твердого тела собственным расплавом (жидкостью) отличен от нуля, то есть $\Theta > 0$. Следовательно, при температуре плавления на поверхности твердого тела в результате флуктуации плотности может образоваться зародыш жидкой фазы.

Общее число частиц системы представим в виде:

$$N = N_1 + N_2 + N_3. \quad (8)$$

где N – полное число частиц в системе, N_1 – число частиц твердого тела, N_2 – число частиц в зародыше жидкой фазы критического размера, N_3 – число частиц паровой фазы.

Будем считать, что упругость пара мала, поэтому влияние пара при образовании зародыша жидкой фазы на поверхности твердого тела, по-видимому, можно не учитывать. Тогда формула (8) переписывается в виде

$$N = N_1 + N_2 = \text{const.} \quad (9)$$

Среднее число частиц твердого тела и жидкости сохраняется.

Запишем энергию Гиббса до образования зародыша жидкой фазы:

$$G_0 = \mu_1 N_1 + \sigma_{SV} s_{SV}^0, \quad (10)$$

где σ_{SV} – поверхностная энергия твердого тела с собственным паром.

При образовании зародыша часть частиц из твердого тела переходит в жидкую фазу. Тогда энергия Гиббса принимает вид:

$$G = \mu_1 (N_1 + N_2) - \mu_2 N_2 + \sigma_{SL} s_{SL} + \sigma_{LV} s_{LV} + \sigma_{SV} s_{SV}. \quad (11)$$

Изменение энергии Гиббса равно работе образования жидкой фазы:

$$A = G - G_0 = -|\Delta\mu_V| N_2 + \sigma_{SL} s_{SL} + \sigma_{LV} s_{LV} + \sigma_{SV} (s_{SV} - s_{SV}^0). \quad (12)$$

В выражении (12) s_{SV} – поверхность твердого тела после образования зародыша, а s_{SV}^0 – до образования зародыша. Ясно, что $s_{SV} - s_{SV}^0 = -s_{SL}$. С учетом последней разности (12) перепишем в виде:

$$A = G - G_0 = -|\Delta\mu_V| N_2 + \sigma_{SL} s_{SL} + \sigma_{LV} s_{LV} - \sigma_{SV} s_{SL}. \quad (13)$$

Вычислим число частиц N_2 в зародыше. С этой целью N_2 представим в виде

$$N_2 = n_{V_2} V_2 + n_{V_2} \pi h^2 \left(r - \frac{1}{3} h \right) = n_{V_2} \frac{\pi}{3} (3r - h), \quad (14)$$

где n_{V_2} – число частиц в единице объема зародыша, $h = r(1 - \cos \theta)$ – высота шарового сегмента, r – радиус шарового зародыша, θ – краевой угол. Подставляя высоту сегмента h в (14) получим:

$$N_2 = n_{V_2} \frac{\pi r^2}{3} (1 - \cos \theta)^2 \cdot [3r - r(1 - \cos \theta)] = n_{V_2} \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta). \quad (15)$$

Из выражения (15) после несложных преобразований, получим:

$$N_2 = n_{V_2} \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - 2 \cos \theta + \cos^2 \theta) (2 + \cos \theta) = n_{V_2} \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta). \quad (16)$$

Далее вычислим поверхности соприкосновения зародыша с поверхностью твердого тела (рис. 2).

$$r_1 / r = \sin \theta \quad \text{или} \quad r_1 = r \sin \theta, \quad (17)$$

$$s_{SL} = \pi r_1^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta), \quad (18)$$

$$s_{LV} = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta). \quad (19)$$

Подставляя вместо разности $\sigma_{SL} - \sigma_{SV}$, равной $-\sigma_{LV} \cos \theta$ из уравнения Юнга, и имея в виду формулу (18), получим:

$$(\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) \pi r^2 \sin^2 \theta = -\sigma_{LV} \cos \theta \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta). \quad (20)$$

Объединив (19) и (20) после некоторых преобразований, получим:

$$\begin{aligned} \sigma_{LV} \cdot 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) - \sigma_{LV} \cos \theta \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) = \sigma_{LV} \pi r^2 (2 - 2 \cos \theta) + \\ + (-\cos \theta + \cos^3 \theta) = \sigma_{LV} \pi r^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta). \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя (16) и (21) в (13), получим:

$$A = \left(-\frac{\pi}{3} r^3 n_V \Delta \mu_V + \pi r^2 \sigma_{LV} \right) [2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta]. \quad (22)$$

Размер критического зародыша найдем из условия максимума изменения энергии Гиббса. Для этой цели про дифференцируем энергию по радиусу и приравняем полученный результат нулю при $r = r_k$:

$$\left. \frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} \right|_{r=r_k} = 0. \quad (23)$$

Будем считать, что величины $\Delta \mu$, n_{V_2} , σ_{LV} и Θ не зависят от размера частиц, $2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta$ как постоянный множитель $\neq 0$.

Из уравнения (22) найдем первую производную и приравняем к нулю:

$$-|\Delta \mu_V| n_{V_2} \pi r_k^2 + \sigma_{LV} \cdot 2\pi r_k = 0, \quad (24)$$

откуда

$$r_k = \frac{2\sigma_{LV}}{|\Delta \mu_V| n_{V_2}}. \quad (25)$$

Подставляя (25) в (22) после некоторых преобразований, получим:

$$A_{кр} = \frac{4\pi\sigma_{LV}^3}{3n_{V_2}\Delta\mu_V^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta). \quad (26)$$

Очевидно, при равенстве разности химических потенциалов, числа частиц в единице объема внутри и на поверхности твердого тела, работы образования зародышей критического размера, по-видимому, равны.

Окончательно, имеем:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{LV} \left(\frac{2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta}{4} \right)^{1/3}. \quad (27)$$

Используя уравнение Юнга для краевого угла, можно получить формулу для расчета поверхностной энергии твердого тела

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LV} \left[\left(\frac{2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta}{4} \right)^{1/3} + \cos \Theta \right]. \quad (28)$$

В случае контакта трехфазной системы с различными твердыми и жидкими телами в некоторых системах наблюдаются химические взаимодействия компонентов, приводящих к изменению всех межфазных характеристик, не поддающихся определению. Если же в контактной системе не обнаруживается наличие химического взаимодействия, то в этом случае, если краевой угол $\theta < 90^\circ$, то межфазная энергия $\sigma_{SL} < \sigma_{SV}$, а если $\theta > 90^\circ$, то межфазная энергия $\sigma_{SL} > \sigma_{SV}$.

Для анализа справедливости формул (27) и (28) запишем уравнение Юнга для косинуса угла смачивания в виде:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}. \quad (29)$$

При полном смачивании собственным расплавом, то есть при $\theta = 0$, формула (29) дает величину σ_{SL} , равную нулю. Подставляя данное значение в формулу (29) получим:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV}}{\sigma_{LV}}. \quad (30)$$

Формула (30) получается как следствие из формул (27) и (28).

Как известно, поверхностная энергия однокомпонентной твердой фазы при температуре плавления всегда больше, чем поверхностная энергия ее расплава. Следовательно, при $\theta = 0$ из (30) получаем $\sigma_{SV} = \sigma_{LV}$, что противоречит термодинамике межфазных явлений. Однако это “кажущееся” противоречие может быть легко снято, считая, с одной стороны, краевой угол равный 0° сингулярной точкой, а с другой – имея в виду, что, если жидкость (расплав) полностью смачивает твердую поверхность, то на последней образуется не адсорбционная, а макроскопически толстая жидкая пленка. В результате пар будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностная энергия между твердым телом и паром вообще выпадет из рассмотрения. Условие механического равновесия даст просто $\cos \theta = 1$, т.е. краевой угол будет равен нулю [4].

Из формулы (30) видно, что в такой системе не может наступить равновесие и жидкость (расплав) растянется по поверхности твердого тела до тех пор, пока не наступит полного смачивания. Следовательно, формула (30) выражает условие полного растекания жидкости по поверхности твердого тела.

Из формулы (29) видно, что во всяком реальном случае устойчивого соприкосновения твердого тела и жидкости должно обязательно выполняться неравенство:

$$|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}| \leq \sigma_{LV}. \quad (31)$$

В противном случае условие равновесия привело бы к бессмысленному мнимому значению угла θ , что отмечается в работе [4].

Однако ситуацию не стоит драматизировать. С физической точки зрения неравенство $\sigma_{SV} > \sigma_{LV}$ в (29) указывает на первоначальное состояние системы.

Когда процесс растекания жидкости закончится, и система придет в равновесие, как выше сказано, тогда останется только граница раздела жидкость–пар. Остальные две пары границ раздела окажутся под слоем макроскопической пленки жидкости и выпадут из рассмотрения.

С другой стороны, если понимать под σ_{SV} , σ_{SL} и σ_{LV} значения соответствующих поверхностных энергий для каждой пары тел самой по себе, в отсутствие третьего тела, то вполне может оказаться, что условие (31) не соблюдается. В действительности, однако, надо иметь в виду, что при соприкосновении трех различных веществ на поверхности раздела, на двоих из них может, вообще говоря, образовываться адсорбционная пленка третьего вещества, понижающая поверхностную энергию. Получающиеся в результате σ , во всяком случае, будут удовлетворять неравенству (31), и такая адсорбция непременно произойдет, если без нее это неравенство не выполняется [4].

Формула (28) полностью подтверждает высказанное авторами работы [4] утверждение о необходимости обязательного выполнения неравенства (31). Впрочем, последнее неравенство (31) вытекает также из треугольника Неймана [5].

Отметим, что при θ отличном от нуля, как это имеет место в эксперименте, формула (27) дает отличное от нуля значение σ_{SL} и уравнение Юнга выполняется.

Нам представляется, что величина краевого угла зависит от изменения объема при фазовом переходе первого рода, поэтому ненулевой краевой угол должен всегда существовать в указанной выше системе. Однако, если поверхность твердого тела полностью покрыта макроскопической жидкой пленкой, то и граница раздела между твердым телом и жидкостью оказывается погруженной под этой жидкостью.

В связи с анализом формул (27) и (28) остановимся на работе Я.Б. Зельдовича [6]. Он считал принципиально ошибочными попытки построить теорию плавления из условия обращения в нуль модуля упругости кристалла или другого условия, относящегося к свойствам одной твердой фазы. Точка плавления при данном давлении (или линия плавления в плоскости давление–температура) определяется условием пересечения поверхностей термодинамического потенциала твердой и жидкой фаз, но не отвечает никаким особенностям каждой из поверхностей, каждой фазы, взятой в отдельности. В частности, рассматривая образование зародышей кристаллов в переохлажденной жидкости и плавления кристаллов он писал, что известно бесчисленное множество переохлажденных жидкостей, но нет перегретых кристаллов. Однако это несимметрия связана, по мнению автора, со свойствами поверхностей раздела с паробразной фазой: расплав смачивает поверхность кристалла, что указывает на несимметричное соотношение

$$\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}. \quad (32)$$

Вследствие последнего соотношения образование пленки жидкости на свободной поверхности твердого тела термодинамически выгодно: оно происходит без энергетического барьера, без задержки, при температуре плавления. Напротив, на поверхности жидкость–пар образование твердой пленки требовало бы затраты энергии, равной

$$\sigma_{SV} + \sigma_{SL} - \sigma_{LV} > 2\sigma_{SL}. \quad (33)$$

(Неравенство, по мнению автора, следует из предыдущей формулы).

Речь в работе Я.Б. Зельдовича идет об однокомпонентной системе. Когда автор пишет, что расплав смачивает поверхность кристалла, он, по-видимому, имеет в виду, что твердое тело полностью смачивается собственным расплавом, иначе надо было бы писать в формулах (32) и (33) $\cos\theta$. Однако это допустимо, так как в то время было априори признано, что расплав полностью смачивает собственный кристалл. Как известно, однокомпонентная трехфазная система может находиться в равновесии только в тройной точке. Отсюда следует, что при температуре плавления выполняется условие $\sigma_{SV} > \sigma_{LV}$, а не $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$. Ведь сначала есть свободная поверхность твердого тела, поверхностная энергия которой, как известно, больше поверхностной энергии расплава (жидкости), из которой возникло твердое тело. Когда на поверхности появляется жидкая пленка, то $\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, т.е. σ_{SL} уравнивает неравенство между твердым телом и жидкостью. Последнее не означает, что σ_{SV} становится больше суммы двух других величин.

Что касается формулы (33), то в ней в левой части входит разность $\sigma_{SV} - \sigma_{LV}$, в данном случае равная σ_{SL} . Тогда, подставляя вместо этой разности величину σ_{SL} , получаем:

$$2\sigma_{SL} > 2\sigma_{SL}. \quad (34)$$

Ясно, что последнее выражение лишено физического смысла.

При затвердевании чистой жидкой капли $\sigma_{LV} < \sigma_{SV}$, т.е. существует энергетический барьер, который преодолевают, как правило, путем переохлаждения жидкости. При этом поверхностная энергия жидкости растет, приближаясь к поверхностной энергии твердого тела и при максимальном переохлаждении создается условие для флуктуационного образования зародышей кристалла. Таков механизм кристаллизации расплава.

Различие в плавлении кристаллов кремния было обнаружено в работе [7]. В результате экспериментов авторы установили, что дислокационные кристаллы плавятся го-

могенно от их поверхностей, в то время как дислокационно-свободные кристаллы плавятся в объеме одновременно с плавлением от их поверхностей. Из последнего опытного факта следует, что изменение свободной энергии при образовании зародышей жидкости в объеме и на поверхности без дислокационного кристалла одинаково. Отметим, что при выводе уравнений (27) и (28), мы исходили из того, что работы образования зародышей жидкости в объеме и на поверхности кристалла одинаковы. В однокомпонентной системе гиббсова поверхность выбирается так, чтобы автоадсорбция равнялась нулю, поэтому влиянием паровой фазы на поверхностную энергию твердого тела, по-видимому, можно пренебречь.

Теперь рассмотрим разнородную твердо-жидкую систему, например, твердое тело одного вещества на границе с каплей жидкости (расплава) другого вещества и их паров. Здесь уже ограничений, как в случае однокомпонентной трехфазной системы, не будет. Следовательно, в качестве сингулярных точек для краевого угла можно выбрать две точки: 90° и 180° . При краевом угле $\theta = 90^\circ$ уравнение Юнга дает равенство: $\sigma_{SV} = \sigma_{SL}$, так как $\cos 90^\circ = 0$.

Если каплю жидкости поместить на поверхность твердого тела, то возможны два случая. В первом случае поверхностная энергия на границе твердое тело–пар больше суммы $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta$ межфазной энергии твердое тело–жидкость σ_{SL} и поверхностной энергии расплав–пар $\sigma_{LV} \cos \theta$ [8]. В этом случае капля растягивается на поверхности твердого тела до тех пор, пока не наступит равенство:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta. \quad (35)$$

Если же $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, то равновесие не может наступить и жидкость растекается по поверхности твердого тела до тех пор, пока не покроет всей его поверхности или пока не образуется макроскопически толстая пленка жидкости.

В другом случае, когда $\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} < -1$, т.е. при $\sigma_{SL} > \sigma_{SV} + \sigma_{LV}$, также не существует никакого угла θ , который удовлетворял бы условию равновесия. Жидкость стягивается в шаровую каплю, несколько сплюснутую силой тяжести в зависимости от размера капли. Так, или в основном так, в различных книгах авторы объясняют явления, происходящие в трехфазной системе [8–13].

Далее рассмотрим более подробно, что же на самом деле происходит в такой системе.

Во-первых, удельная свободная поверхностная энергия капли не изменяется, оттого растягивается данная капля жидкости или нет. До контакта капли с твердой поверхностью свободная удельная поверхностная энергия $W_1 = \sigma_{SV} + \sigma_{LV}$. После контакта, имеем

$$W_2 = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}, \quad (36)$$

которая, как известно, равна работе адгезии $W = \sigma_{LV}(1 + \cos \theta)$. Подставив в (36) W , получим уравнение Юнга для косинуса краевого угла.

Во-вторых, общепризнано, что при всех возможных процессах, каждая из величин σ_{SV} , σ_{SL} , σ_{LV} должна быть не больше суммы и не меньше разности двух других [4], а у всех других авторов [8–13] эти условия не соблюдаются, т.е. $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$ и т.д.

Наши расчеты по формулам (27) и (28) показывают соблюдение последних условий авторов [4].

В качестве примера приведем две таблицы рассчитанных межфазных величин: первая таблица получена при $\theta < \pi/2$, а вторая – $\theta > \pi/2$.

Углы смачивания и поверхностные энергии органических жидкостей взяты из книги-справочника: Поверхностно-активные вещества [14]. Как отмечают авторы, крайние углы измерены методом лежащей капли с погрешностью до $\pm 1^\circ$, а поверхностные

Таблица 1. Результаты расчетов межфазных энергий некоторых органических жидкостей на границе с парафином

Системы	σ_{LV} , мДж/м ²	Θ , град	σ_{SL} , мДж/м ²	σ_{SV} , мДж/м ²	W_A , мДж/м ²
Этанол–парафин	22	18	3	24	43
Пропанол–парафин	24	22	4	26	46
Бутанол–парафин	25	25	5	27	48
Пентанол–парафин	25	25	5	27	48
Октанол–парафин	28	28	5	31	53
Деканол–парафин	30	36	9	33	54

Таблица 2. Результаты расчетов межфазных энергий при смачивании парафина водными растворами бутирата натрия

C , моль/кг	σ_{LV} , мДж/м ²	Θ , град	σ_{SL} , мДж/м ²	σ_{SV} , мДж/м ²	W_A , мДж/м ²
0	72	110	65	41	47
0.01522	72	109	65	42	49
0.03690	72	108	67	42	50
0.08140	72	108	67	42	50
0.14110	71	106	63	44	51
0.29600	70	105	62	43	51
0.56900	68	104	60	43	52

энергии с погрешностью ± 0.1 мДж/м². Температура измерения – $t = 25^\circ\text{C}$. В опытах использовали парафин фирмы “Becker” (Англия) с температурой плавления $56\text{--}58^\circ\text{C}$.

Из таблиц следует, что межфазная энергия в изученных системах при $\theta < \pi/2$ меньше поверхностной энергии σ_{LV} и σ_{SV} , взятых в отдельности, а при $\theta > \pi/2$, $\sigma_{SV} < \sigma_{SL} < \sigma_{LV}$ и процессы в таких системах протекают в соответствии с соотношением (31).

Отметим, что при изменении соответствующего угла смачивания от 0° до 90° относительное изменение σ_{SL}/σ_{LV} приблизительно составляет 0.8, а при изменении соответствующего угла от 90° до 180° изменение этого отношения составляет только 0.2. Аналогичное явление наблюдается и с отношением σ_{SV}/σ_{LV} . Последнее обстоятельство, естественно, оказывает существенное влияние на результаты расчетов межфазных характеристик при $\theta < 90^\circ$ и $\theta > 90^\circ$.

С физической точки зрения, формула (30) означает, что при $\theta = 0^\circ$, система не может достигнуть равновесия, а поверхность полностью покрывается жидкостью (расплавом). Следовательно, твердое тело оказывается под поверхностью расплава. Поскольку при θ равно нулю межфазная энергия σ_{SL} также равна нулю, то вместо условия $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, которым пользуются все авторы в списке литературы настоящей статьи, необходимо пользоваться условием $\sigma_{SV} > \sigma_{LV}$ для растекания расплава по поверхности твердого тела. Последнее условие вытекает также из закона сохранения энергии, поэтому оно выполняется, а у других авторов запись неравенства противоречит этому закону, поэтому ошибочна.

Например, расчет межфазной энергии σ_{SL} при $\theta > 0$ проведен нами при отсутствии контакта между твердым телом и расплавом другого вещества, т.е. в расчетах использованы поверхностные энергии твердых тел, измеренные отдельно от расплавов [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Равенство нулю межфазной энергии при краевом угле равном нулю свидетельствует о возможности существования ненулевого краевого угла в однокомпонентных твердожидких системах.

2. В таких системах угол смачивания всегда $\theta < \pi/2$, поэтому межфазная энергия всегда меньше, чем поверхностная энергия твердой подложки.

3. Для разнородных твердожидких систем ограничение, подобное выше приведенному, не существует: при краевом угле меньшем $\theta < \pi/2$ межфазная энергия меньше поверхностной энергии твердого тела, а при угле смачивания большем $\pi/2$, межфазная энергия больше поверхностной энергии твердого тела.

4. Доказательством правильности наших рассуждений является формула (30), из которой следует, что для полного смачивания жидкостью твердого тела необходимым и достаточным условием является, чтобы σ_{SV} было больше σ_{LV} . Когда трехфазная система достигает равновесия, последнее неравенство переходит в равенство, что свидетельствует о том, что жидкость (расплав) полностью покрыла поверхность твердого тела, а следовательно, поверхностная энергия твердое тело–пар выпадает из рассмотрения.

5. Сформулированная и доказанная теорема имеет большое значение в решении проблемы об определении межфазной энергии на границе раздела твердое тело–расплав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл–расплав // Журн. физической химии. 1981. 55. № 5. С. 1324–1327.
2. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. К вопросу гомогенного образования новой фазы // Физика облаков и активных воздействий. 1969. № 14. С. 93–99.
3. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н. К вопросу гетерогенного образования новой фазы // Физика облаков и активных воздействий. 1970. № 17. С. 155–167.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. 5. Часть 1. М.: 1976.
5. Роулинсон Д.Ж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. С. 244–247.
6. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // Журн. экспериментальной и теоретической физики. 1942. 12. № 11. С. 525–538.
7. Chikawa J., Shirai S. Melting of silicon crystals and a possible origin of swirl defects // J. crystal growth. 1977. 39. P. 328–340.
8. Телеснин Р.В. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1973.
9. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Академия, 2010.
10. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1979.
11. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1981.
12. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976.
13. Савельев И.В. Курс физики. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. М.: Кнорус, 2009.
14. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1979.
15. Дохов М.П., Кокоева М.Н., Шериева Э.Х. Смачивание железа и меди жидкими оловом, свинцом и расчет их межфазных энергий // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. 21. № 3. С. 385–389.

TO THE QUESTION OF THE MAGNITUDE OF THE INTERFACIAL ENERGY
AT THE SOLID–MELT BOUNDARY AT SINGULAR POINTS

M. P. Dokhov

Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik, Russia

The article analyzes the thermodynamic formulas obtained by us earlier, which make it possible to calculate the interfacial energy at the boundary of a solid body – its own melt and the

specific free surface energy of a solid body from known values of the surface energy of the melt and the contact angle. The formulas are also applicable in the case of inhomogeneous solid-liquid systems, if the temperature coefficient of the surface energy of the solid is known, which is necessary to bring the surface energy of the solid to the temperature at which the contact angle is measured. The formulas were checked by us, calculating the interphase energies of the crystal-melt and crystal-vapor interfaces according to known experimental data and according to our measurements of the contact angles in one-component organic and inorganic substances, as well as in several metallic systems. The results obtained testify to the reliability of this method for calculating interfacial characteristics. As for heterogeneous three-phase systems, difficulties arise, which will be discussed below. It is known that the smaller the contact angle, the lower the interfacial energy at the solid-melt interface. However, no one has proven why, at a contact angle of zero, the interfacial energy is also zero. This work explains the reasons for this phenomenon.

Keywords: surface energy, interfacial energy, contact angle, solid body, liquid (melt), temperature coefficient, singular point

REFERENCES

1. Dohov M.P. Raschyot mezhfaznoj energii nekotoryh organicheskikh soedinenij na granice razdela monokristall – rasplav [Calculation of the interfacial energy of some organic compounds at the interface between a single crystal and a melt] // Zhurnal fizicheskoy himii. 1981. 55. № 5. P. 1324–1327. [In Russian].
2. Khokonov Kh.B., Zadumkin S.N. K voprosu gomogennogo obrazovaniya novoy fazy [To the question of the homogeneous formation of new phase] // Fizika oblakov i aktivnykh vozdeystviy. 1969. № 14. P. 93–99. [In Russian].
3. Khokonov Kh.B., Zadumkin S.N. K voprosu geterogennogo obrazovaniya novoy fazy // Fizika oblakov i aktivnykh vozdeystviy [To the heterogeneous formation of new phase] // Fizika oblakov i aktivnykh vozdeystviy. 1970. № 17. P. 155–167. [In Russian].
4. Landau L.D., Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika [Statistical physics]. V. 5. Part 1. M.: 1976. [In Russian].
5. Rowlinson J.S., Widom B. Molekulyarnaya teoriya kapillyarnosti [Molecular theory of capillarity]. M.: Mir, 1986. P. 244–247. [In Russian].
6. Zel'dovich Ya.B. K teorii obrazovaniya novoy fazy. Kavitatsiya [On the theory of the formation of a new phase. Cavitation] // Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki. 1942. 12. № 11. P. 525–538. [In Russian].
7. Chikawa J., Shirai S. Melting of silicon crystals and a possible origin of swirl defects // Journal of crystal growth. 1977. 39. P. 328–340.
8. Telesnin P.V. Molekulyarnaya fizika [Molecular physics]. M.: Vysshaya shkola, 1973. [In Russian].
9. Trofimova T.I. Kurs fiziki [Physics course]. M.: Akademiya, 2010. [In Russian].
10. Sivuhin D.V. Obshchij kurs fiziki. Termodinamika i molekulyarnaya fizika [General course of physics. Thermodynamics and molecular physics]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
11. Matveev A.N. Molekulyarnaya fizika. Ucheb. posobie dlya vuzov [Molecular Physics. Proc. allowance for universities]. M.: Vysshaya shkola, 1981. [In Russian].
12. Kikoin A.K., Kikoin I.K. Molekulyarnaya fizika [Molecular Physics]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
13. Savel'ev Yu., Kurs fiziki I.V. T. 1. Mekhanika. Molekulyarnaya fizika [Physics course. Vol. 1. Mechanics. Molecular physics]. M.: Knorus, 2009. [In Russian].
14. Abramzon A.A., Bocharov V.V., Gaevoy G.M. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva [Surfactants]: A Handbook. L.: Himiya, 1979. [In Russian].
15. Dohov M.P., Kokoeva M.N., Sherieva E.X. Smachivanie zheleza i medi zhidkimi olovom, svincom i raschyot ih mezhfaznyh energij [Wetting of iron and copper with liquid tin, lead and calculation of their interfacial energies] // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, 2019. 21. № 3. P. 385–389. [In Russian].