

МОИ ОТКРЫТИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. А. И. Русанов^{a,b,*}

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9,
Санкт-Петербург, 199031 Россия

^b Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: airusanov@mail.ru

Поступило в редакцию 8 января 2021 г.

После доработки 18 января 2022 г.

Принято к печати 27 января 2022 г.

Автор дает обзор своих открытий по линиям новых законов и новых явлений. Включены следующие разделы: объяснение атмосферных явлений, таких как возникновение атмосферного электричества и наличие осадков при низком пересыщении паров воды в атмосфере; развитие классических законов термодинамики (уравнений Лапласа, Юнга и Кельвина, правила фаз, уравнения адсорбции Гиббса и законов Коновалова), рассмотрение нано-поправок к принципу Гиббса–Кюри и условию фазового равновесия растворимой твердой частицы Гиббса. Раздел новых явлений открывают поверхностные свойства воды и анизотропия смачивания. Значительную часть обзора составляет раздел «Механохимия: законы и новые явления». Здесь характеризуются тензоры химического потенциала и химического сродства, описываются механохимические эффекты растворения и коррозии под напряжением, механохимические эффекты в окислительно-восстановительных реакциях с участием железа и механохимический эффект знака деформации в явлениях смачивания. Продолжают тему новых явлений сильная зависимость краевого угла от давления в жидкости и температурный пиннинг краевого угла. В заключительной части повествуется об открытии нового термодинамического потенциала, названного J -потенциалом. Необходимость введения такого потенциала проявляется в термодинамике твердотельных или смешанных систем, подвергнутых сложным механическим воздействиям. Продемонстрированы три приложения J -потенциала: при выводе классических уравнений Гиббса и Неймана, в термодинамике тонких пленок и в теории прочности материалов.

Ключевые слова: нуклеация, смачивание, растворение, коррозия, тензор химического потенциала, механохимия, J -потенциал, прочность материалов, наноаука

DOI: 10.31857/S0044460X22040011, **EDN:** IJVVZK

1. Введение	498
2. Объяснение атмосферных явлений	500
3. Развитие классических законов поверхностных явлений	506
4. Нано-поправки к основным законам	515
5. Открытие новых явлений	518
6. Механохимия: новые законы и явления	520
7. Другие новые явления	529
8. J -Потенциал – мой термодинамический потенциал	531
9. Заключение	542

*Наука – самое важное, самое прекрасное и
нужное в жизни человека, она всегда была и
будет высшим проявлением любви, только ею
одною человек победит природу и себя.
А. П. Чехов*

1. ВВЕДЕНИЕ

Наука и техника (в химии технологии) – вещи разные, но тесно связанные. Науку делают ученые, они совершают открытия и являются передовым отрядом исследователей. Техникой занимаются инженеры, они думают об использовании открытий на пользу человечеству и делают изобретения. Во времена Петра I и Ломоносова ремесла назывались художествами (важнейшим из художеств Ломоносов считал металлургию), а потому при создании Российской академии наук и художеств Петр I прозорливо ожидал, что одновременное нахождение в академии ученых и инженеров будет благотворным фоном для развития науки. Но он и различал эти категории членов академии: ученым были назначены значительно большие выплаты, чем «художникам». Эта разница со временем быстро исчезла. Наука не была и никогда не будет понятной ни простому люду, ни журналистам, ни властным структурам. Часто именно технику принимают за науку, а потому проводить такую градацию в составе академии стало нереальным.

В советское время между учеными и инженерами в составе Академии наук СССР не было никакой разницы (наоборот, незаметно прибавилась еще одна категория – администраторы, которая ныне особенно усилилась после насильственного внедрения в РАН медиков и сельхозработников). Разница же между открытием и изобретением была, наоборот, колоссальной. За рядовое изобретение (вопросы патентования мы здесь не будем обсуждать) давали авторское свидетельство с выплатой 150 рублей (как здесь не вспомнить туалет, оклеенный авторскими свидетельствами, в советском фильме «Гений!»). Выплата же за открытие была несопоставимо велика и составляла несколько тысяч рублей. Еще важнее был ореол славы и почета, окружавший каждое открытие. Стать автором открытия, получив соответствующее сви-

детельство от Института патентной экспертизы, было мечтой каждого советского ученого.

Но давайте разберемся, так ли уж необходимо регистрировать открытия. Если изобретение – это нечто новое, придуманное человеком, то открытие (как открытие Америки) – это то, что всегда было, но было незаметным и неизвестным. Чтобы открывать, нужно быть очень внимательным и вдумчивым, не говоря о том, что нужно просто много знать. Тысяча ученых может пройти мимо какого-то факта и не заметить его, а тысяча первый заметит. Но если и он не заметит, то это сделает кто-то из последующих, ибо, если что-то реально существует, будет рано или поздно открыто. Судьба открытий и изобретений совершенно различна. Если об открытии сообщается немедленно и как можно шире, то изобретение засекречивается до поры до времени. Приоритет открытия определяется по дате первой публикации. Таким образом, когда ученый подавал заявку на открытие, он уже точно был его автором. Не решенным был только вопрос, можно ли квалифицировать установленный новый научный факт как открытие.

Здесь мы приходим к известному положению о том, что не любая новизна является открытием, хотя каждая научная публикация должна обладать новизной. Открытие на пустом месте должно содержать нечто фундаментальное и очень важное для науки. Открытие же в каком-то развитом разделе науки должно переворачивать известные представления. Все это должен был оценить эксперт, и, согласитесь, субъективизма здесь не избежать. В конце 80-х годов мы подали заявку на регистрацию открытия анизотропии смачивания (подробнее об этом ниже) и получили отрицательную рецензию, подготовленную кафедрой В.А. Кабанова в Московском государственном университете. После моей встречи с ним на кафедре и сделанных разъяснений рецензия была переделана на положительную. Боюсь ошибиться, но к тому времени, открытия регистрировались лишь в трех странах (кроме СССР, помнится еще в Испании и Монголии). В остальном мире такая регистрация считалась бессмысленной бюрократической процедурой. Я тогда (начиная с 1989 г.) был народным депутатом СССР и подал в Совет министров СССР докладную записку с предложением прекратить регистрацию открытий. Соответ-

ствующее решение было принято. Таким образом, не в России, а еще в СССР было принято решение о прекращении регистрации открытий.

Это было ударом по научной бюрократии, ныне неимоверно разросшейся. Сейчас для начисления зарплаты ценность публикаций оценивается с помощью наукометрии, но открытие в ней даже не упоминается. Ценность статьи определяется не ее содержанием, а тем, в каком журнале она напечатана. А ведь неотъемлемым правом автора является решать, где публиковаться. Было время, когда президент РАН Ю.С. Осипов призывал публиковаться в отечественных журналах. Сейчас ситуация другая, и когда я прошу даже своих сотрудников что-то опубликовать в российском журнале, они отвечают, что боятся потерять в зарплате. Возвращаясь к открытиям, хочу отметить, что и в России существует журнал для публикации открытий – это Доклады РАН. По крайней мере, это точно было в разделе «Физическая химия», где я долгие годы был (вместе с академиком И.И. Моисеевым) членом редколлегии. Хотя бы это обстоятельство и роль Докладов РАН могли бы учитываться в российской наукометрии, чтобы сделать ее более объективной и справедливой.

Эксперты-патентоведы считают, что существуют два вида открытий: открытие новых законов и открытие новых явлений. Как известно, самые общие законы устанавливает термодинамика. В 19 веке она была центральной и самой модной наукой, но сейчас утратила свой блеск, хотя ее значение никто не отменял. Нынче заниматься термодинамикой непочетно и архаично, а истинного знатока термодинамики днем с огнем не найдешь. В области поверхностных явлений среди людей моего возраста таких специалистов в мире можно было пересчитать по пальцам, и почти все они были моими друзьями. А моя личная принадлежность к этой элитной группе ученых была обусловлена тем, что сам я был продуктом Санкт-Петербургской термодинамической школы (возглавляемой в мое время А.В. Сторонкиным). Я бы назвал ее великой и сравнимой в мире только с термодинамической школой Ван-дер-Ваальса в Голландии (подробнее об этом см. в работах [1, 2]). Моя квалификация обернулась и своего рода проклятием, ибо способность видеть термодинамические ошибки с первого взгляда часто приводит к порче

человеческих отношений с самолюбивыми авторами, не придавшими особого значения термодинамике. Или, еще хуже, приходилось исправлять ошибки наших великих ученых прошлого (таких как академики А.Н. Фрумкин [3] и Б.В. Дерягин [4], я писал, что «казнюсь», делая это).

А что же классики – Гиббс и Ван-дер-Ваальс, были ли у них ошибки? Известна легенда о Гиббсе как ученом без единой ошибки, и это почти правда. Простудировав Гиббса вдоль и поперек (речь идет о его знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ»), я нашел лишь одну ошибку в разделе об упругости жидких пленок [5]. Создатель единственно правильной химической термодинамики действительно работал практически без ошибок. Ошибками Ван-дер-Ваальса я специально не занимался, но в работе [6] отмечал наличие ошибки связанной с исключенным объемом в уравнении состояния. Ну а сам-то я совершенно безгрешен? Если бы! Я думаю, с дюжину ошибок в публикациях (число их приближается к 800) найдется, но все они к настоящему времени исправлены. Дело в том, что мои ошибки не бросаются в глаза, но видны мне самому, так что, в основном, я сам их и находил. Было лишь одно исключение, когда ошибку у меня обнаружил наш общий с Ф.М. Куни аспирант А.К. Щекин (ныне член-корреспондент РАН), что потребовало переформулировать основы термодинамики нуклеации на заряженных центрах [7].

Тут нужно отметить, что ошибка ошибке рознь. Одно дело ошибка по невнимательности и вообще за пределами принципов, а другое дело повторяющиеся фронтальные атаки на термодинамику Гиббса. Доморощенные «гении» создают свои варианты термодинамики и проявляют большую изобретательность в их отстаивании. Одним из первых был Батлер [8], теория которого (с жестким адсорбционным слоем) была довольно стройна, но несовместима с термодинамикой Гиббса. В СССР последователем Батлера был А.А. Жуховицкий [9, 10], школа которого действует до сих пор. Но в мире есть и другие последователи Батлера, против которых мне приходилось выступать. Моя критика [11] была опубликована в *Journal of Physical Chemistry* вместе с кратким ответом авторов типа «сам дурак» без вникания в мои аргументы [12]. В эту историю пытался вмешаться возмущенный

Я.К. Эрикссон (Швеция), один из лидеров мировой термодинамики, но главный редактор журнала ему ответил: обе точки зрения опубликованы, читатель сам решит, кто из них прав. Очень слабая позиция. Только законченная дискуссия была бы полезна читателю. Приведу контрастный пример: в паре с тем же Эрикссоном мы боролись за термодинамику Гиббса против некоей «термодинамики Херманна» в изнурительной дискуссии с целой группой западных ученых на страницах журнала *Surface Science* (привожу ссылку только на нашу первую статью в этой серии [13]). Дискуссия пришла к логическому завершению, и, я думаю, была весьма поучительна для читателей. Я привел только два примера, но их было много. Защита подлинной химической термодинамики Гиббса была на протяжении всей моей жизни благородным делом и остается таковым и сегодня [14] (теперь уже с учениками, чему я очень рад).

Поскольку подавляющая часть моих исследований носит термодинамический характер, они так или иначе связаны с открытием новых законов. В термодинамике поверхностных явлений трудно найти закономерность, которая не подверглась бы уточнению моими усилиями. Но уточнение чего-то уже открытого вряд ли можно считать новым открытием, хотя все зависит от значения сделанного уточнения. В этой части ниже будут приведены лишь наиболее значимые результаты. С другой стороны, термодинамические работы могут предсказывать новые явления и стимулировать их подлинное открытие. Такое было не раз и также будет представлено ниже. Открытие новых явлений часто происходит случайно, и не каждый экспериментатор может сразу понять, что он сделал. Неоднократно мне приходилось людям объяснять, что они открыли, создавать теорию нового явления и ставить новые опыты для его лучшего раскрытия. Тем самым я становился полноправным участником авторского коллектива открытия. Будет приятно представить подобные открытия ниже.

Наконец, еще один тип важных или даже важнейших работ, связанных с объяснением явлений, наблюдаемых человечеством с незапамятных времен. В историческом масштабе эксперимент был внедрен в науку (усилиями Галилея и других первопроходцев) сравнительно недавно. До этого

ученые просто наблюдали природу и обобщали свои наблюдения в рамках натуральной философии (вспомним 8-томную физику Аристотеля). Но есть грандиозные явления, такие как атмосферное электричество, которые и после этого оставалось просто наблюдать, ну и, конечно, пытаться объяснить. Если за тысячелетия не нашлось строгого объяснения этого явления, а нам это удалось, то это кое-что. С этого я и начну.

2. ОБЪЯСНЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Как-то я шел с участником многих экспериментов с облаками, выдающимся профессором-метеорологом В.Г. Морачевским, и он, указав на большое облако, спросил: «Как Вы думаете, сколько в нем воды?». Я наугад ответил: «Думаю, больше тонны», и тут же был поправлен и ошеломлен: «В этом облаке сто тысяч тонн воды». Да, читатель, мы вторгаемся в научную область, где все грандиозно и демонстрируют свою мощь гигантские силы природы. Особенно наглядную и впечатляющую картину образует атмосферное электричество.

2.1. Атмосферное электричество

О громах и молнии человечество размышляло, естественно, на протяжении всей своей истории, но об атмосферном электричестве стало возможным говорить только после открытия самого электричества, т. е. после 1800 года, когда появилась первая в мире батарейка – «Вольтов столб». Последовавший за этим «век электричества» отметился невероятным числом важнейших открытий и изобретений, которые подвели, наконец, и к обсуждению атмосферного электричества с созданием более десятка теорий и вовлечение в обсуждение виднейших физиков и нобелевских лауреатов. Приведу мнения двух из них. Первый – первооткрыватель электрона Джозеф Томсон – считал, что если удастся доказать, что внешнее электрическое поле влияет на поверхностное натяжение воды своим знаком (сам он потерпел в этом неудачу), то тем самым будет объяснено и происхождение атмосферного электричества [15] (забегая вперед, отмечу, что именно это и удалось нам сделать). Томсон исходил из того, что при конденсации воды

на атмосферных ионах образуется капля с зарядом в центре; поэтому поверхность капли находится в электрическом поле.

Другой нобелевский лауреат – один из создателей квантовой электродинамики Ричард Фейнман – в своем знаменитом курсе теоретической физики (изданном у нас в 60-х годах в виде 9-томной серии «Фейнмановских лекций по физике») выделил целую главу проблеме атмосферного электричества [16]. В отличие от Томсона Фейнман не ставил проблему нуклеации во главу угла и считал в этой области наиболее важным открытие космических лучей. Он анализировал восходящие и нисходящие потоки воздуха и водяного пара с учетом многих превосходящих факторов. Весьма впечатляет, что Фейнман объяснил внезапное налетание холодного ветра перед грозой. Однако некоторые факты брал из эксперимента и просто использовал как данность. Важнейшими из них являются отрицательный заряд Земли, поляризация облаков вопреки этому (с положительным зарядом наверху и отрицательным внизу) и преимущественно отрицательный заряд дождя. Очевидно, последнее вытекает из предпоследнего, а отрицательный заряд дождя способствует отрицательному заряду Земли. Но Фейнман считал, что заряд Земли формируется молниями (во время грозы разность электрических потенциалов между нижней частью облака и Землей доходит до ста миллионов вольт). Тут можно и поспорить: за год на Земле происходит примерно 300 гроз, а простых дождей – неисчислимо множество. Впрочем, это неважно, ведь оба фактора работают в одном направлении. Что касается разделения зарядов в облаке, то Фейнман привел два имеющихся в литературе объяснения и раскритиковал их. По существу, он заострил проблему, но не решил ее. Остался вопрос: что же это за гигантской мощи машина, которая вопреки заряду Земли (создающему у ее поверхности градиент потенциала 100 В/м) разделяет заряды в облаке?

Для дальнейшего продвижения было необходимо развивать теорию нуклеации (конденсации) воды на заряженных центрах с учетом поверхностного потенциала воды. Эта величина, обозначаемая как $\Delta\phi_0$, представляет собой скачок электрического потенциала при переходе из воздуха в воду и обусловлена спонтанной ориентацией

диполей молекул воды на ее поверхности (индекс «0» указывает на отсутствие внешнего электрического поля). О $\Delta\phi_0$ давно велись разговоры. Я.И. Френкель считал его результатом диполь-квадрольного взаимодействия [17, с. 329], а глава нашей (можно смело прибавить и мировой) электрохимии А.Н. Фрумкин определил его в опыте как $\Delta\phi_0 = +0.1$ В [18], т. е. с положительным знаком. Однако даже в отношении знака потенциала воды в мире были широкие разногласия. Чтобы преодолеть их, мы (я имею в виду сотрудников Лаборатории поверхностных явлений химфака ЛГУ) выбрали измерение потенциала на струе воды, т. е. в динамических условиях, наглядно показывающих, в какую сторону меняется знак потенциала при установлении равновесия. Удивительно, что полученный результат $+0.1$ В в точности совпал с результатом работы [18]. Это порадовало А.Н. Фрумкина, и он представил нашу статью в Доклады АН [19], но сказал, что сделал бы это, даже если бы знак потенциала у нас оказался противоположным. Тем самым, спор о знаке поверхностного потенциала воды был разрешен.

Окрыленный, я бросился формировать термодинамику конденсации воды на заряженных центрах, опубликовал у нас и за границей серию статей и, кажется, все объяснил. За этим сочувственно наблюдал мой друг и однокурсник по физическому факультету, выдающийся физик-теоретик Ф.М. Куни (ученик академика В.А. Фока, еще в студенческие годы объяснивший мне, что разница между академиком и профессором такая же, как между профессором и студентом). Ввиду важности темы мы решили продолжить ее, взяв совместно аспиранта. Им оказался А.К. Щекин, а дальнейшее читатель уже знает из введения: вся моя теория пошла в мусорную корзину. Взамен появились публикации, исправляющие положение [7, 20] и развивающие теорию далее [21–25].

История весьма поучительна, ибо для того, чтобы дать правильную теорию, нужно было пройти еще через одно открытие, переворачивающее существовавшие представления. Поясню это подробнее. Применяя термодинамику к твердым телам, Гиббс открыл дуализм поверхностного натяжения, состоящий в том, что термодинамическое определение поверхностного натяжения как работы об-

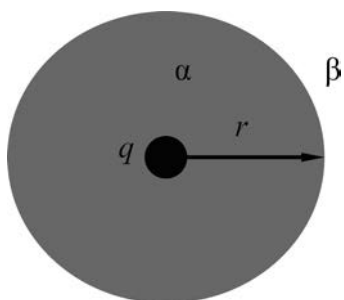


Рис. 1. Капля жидкости α радиуса r с центральным зарядом q в парогазовой смеси β .

разования единицы новой поверхности (обозначение самого Гиббса σ) и механическое определение как поверхностной силы на единицу длины (наше обозначение γ) приводят к разным величинам ($\sigma \neq \gamma$). В то же время для жидкостей, как считалось, всегда $\sigma = \gamma$. Так вот оказывается не всегда, о чем свидетельствует формула для сферической капли с зарядом в центре [7, 20]

$$\sigma = \gamma - PD, \quad (1)$$

где P – избыточная поверхностная поляризация капли и D – электрическая индукция (для сферической капли радиуса r с центральным зарядом q имеем $D = q/r^2$). В свое время это не было отмечено, но сейчас я констатирую, что формула (1) – это открытие. Открытие дуализма поверхностного натяжения для жидкостей в электрическом поле, перевернувшее сложившиеся тогда представления (на основе которых был создан первый вариант теории). С учетом формулы (1) в теории могут отслеживаться оба поверхностных натяжения, но, с другой стороны, любое соотношение можно выразить в терминах либо σ , либо γ . Отмечу, что в указанных работах электрическое поле направлено по нормали к поверхности жидкости. Общий случай произвольного направления электрического поля к поверхности жидкости был рассмотрен в работе [26].

Обратимся теперь непосредственно к результатам работ [20–25]. Объект рассмотрения – капля радиуса r с объемной фазой α и центральным зарядом q , находящаяся в газовой фазе β (рис. 1). В сферически симметричной системе положительным считается радиальное направление, так что

теперь мы будем оценивать скачок электрического потенциала при переходе из жидкой фазы в газовую (в частности, для воды надо писать $\Delta\varphi_0 = -0.1$ В). Поверхностная поляризация P может быть записана как [22]

$$P = P_0 + k_1 \frac{q}{r^2} + k_2 \frac{q^2}{r^4}, \quad (2)$$

где $P_0 = 4\pi\Delta\varphi_0$ – спонтанная поверхностная поляризация в отсутствие внешнего электрического поля, r – радиус капли. Коэффициенты линейной k_1 и квадратичной k_2 поляризуемости поверхностного слоя были оценены как

$$k_1 \sim \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \frac{\Gamma_\infty}{\rho_\infty^\alpha}, \quad k_2 \sim -\frac{\kappa}{4\pi\rho_\infty^\alpha} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \frac{P_{0\infty}}{k_B T}. \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, ρ – число молекул в единице объема, Γ – адсорбция конденсата, индексы α и β относятся к жидкой и, соответственно, к газовой фазам, индексом ∞ помечены величины, относящиеся к плоской границе раздела жидкость–пар в отсутствие электрического поля, численный множитель κ зависит от природы конденсата (для воды $\kappa \sim 1.4$).

Выражение для работы образования капли имеет вид [7, 20, 22, 23]

$$W = \frac{4\pi}{3} \gamma_\infty r^2 (1 - 2\delta_1 - 6\delta_5) - 4\pi P_{0\infty} q + \frac{2q^2}{3r^4} \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) \left(1 + \frac{1}{4}\delta_1 - \frac{5}{4}\delta_4 + \frac{3}{4}\delta_5 - \frac{7}{6}\delta_6 \right) + \Omega_n, \quad (4)$$

где Ω_n – минимальная работа переноса иона из газовой фазы в жидкую фазу. Малые параметры δ_i даются выражениями

$$\delta_1 \equiv \frac{\Gamma_\infty}{\rho_\infty^\alpha r}, \quad \delta_4 \equiv 8\pi k_1 / \left(\frac{1}{\varepsilon^\beta} - \frac{1}{\varepsilon^\alpha} \right) r, \\ \delta_5 \equiv q / \left(\frac{dP_0}{d\mu} \right)_\infty \rho_\infty^\alpha r^3, \quad \delta_6 \equiv -\frac{qP_{0\infty}}{\rho_\infty^\alpha k_B T r^3}, \quad (5)$$

где μ – химический потенциал молекул жидкости. В выражении (4) имеются линейные по заряду слагаемые $-4\pi P_{0\infty} q$, $8\pi\gamma_\infty r^2 \delta_5$ и Ω_n , которых так не хватало Дж. Томсону. Казалось бы, их наличие должно сохраниться и в выражении для скорости нуклеации, которая при гомогенной нуклеации

пропорциональна $\exp(-W/kT)$. Однако, в отличие от гомогенной нуклеации в пересыщенном паре, конденсация капель вокруг ионов происходит даже в ненасыщенном паре. Это означает, что у работы образования W капли на ионе существует не только максимум $W(r_{\max})$ при некотором радиусе $r = r_{\max}$, но и минимум $W(r_{\min})$ с отрицательным значением W при $r = r_{\min}$. В этом случае скорость нуклеации задается не работой образования зародыша, а активационным барьером нуклеации ΔW , который определяется как разность указанных величин

$$\Delta W = W(r_{\max}) - W(r_{\min}), \quad (6)$$

и будет пропорционален $\exp(-W/kT)$. При этом все указанные выше линейные по заряду члены элиминируются.

Для выявления эффекта знака заряда более полезным и наглядным оказывается выражение химического потенциала конденсата [22]

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{2\gamma_{\infty}}{\rho_{\infty}^{\alpha} r} \left(1 - 2\delta_1 - \frac{1}{2}\delta_2 \right) - \frac{q^2}{8\pi\rho_{\infty}^{\alpha} r^4} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}} \right) \left(1 - 2(\delta_1 + \delta_4) - \delta_2 + \frac{1}{2}\delta_3 - \frac{8}{3}\delta_6 \right), \quad (7)$$

в котором, по сравнению с уравнением (4), добавлены параметры

$$\delta_2 \equiv \frac{2\chi_{\infty}\gamma_{\infty}}{r}, \quad \delta_3 \equiv \chi_{\infty} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}} \right) q^2 / 8\pi r^4, \quad (8)$$

где χ – сжимаемость жидкой фазы. Сравним теперь химические потенциалы μ^+ и μ^- молекул жидкости в каплях одного размера, но с противоположными по знаку зарядами. Для их разности из выражения (7) получаем в главном порядке

$$\begin{aligned} \mu^+ - \mu^- &= \frac{8|q|^3 k_2}{3\rho_{\infty}^{\alpha} r^7} \approx -\frac{8}{3} \frac{\kappa|q|^3}{4\pi(\rho_{\infty}^{\alpha})^2 r^7} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}} \right) \frac{P_{0\infty}}{kT} \\ &= -\frac{8}{3} \frac{\kappa|q|^3}{(\rho_{\infty}^{\alpha})^2 r^7} \left(\frac{1}{\epsilon^{\beta}} - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}} \right) \frac{\Delta\phi_0}{kT}. \end{aligned} \quad (9)$$

Знак правой части выражения (9) противоположен знаку $\Delta\phi_0$. Для воды $\Delta\phi_0 = -0.1$ В, и, следовательно, правая часть выражения (9) положительна,

т. е. химический потенциал молекул в капле с положительным зарядом выше, чем в капле с отрицательным зарядом. Вещество всегда переходит от мест с повышенным химическим потенциалом к местам с пониженным химическим потенциалом. Это значит, что если бы на ионах разного знака случайно образовались одинаковые капли воды, то немедленно началась бы перекачка воды из положительно в отрицательно заряженную каплю. Иными словами, в нормальных (равновесных) условиях отрицательно заряженные капли должны быть крупнее положительно заряженных. Крупнее – значит, тяжелее, и тогда гравитационное поле переносит отрицательно заряженные капли в нижнюю часть облака, чем и объясняется разделение зарядов. Таким образом, выражение (9) позволяет объяснить разделение зарядов в облаке.

Весь процесс разделения зарядов можно проследить следующим образом. Благодаря ионизирующему действию космических лучей в атмосфере всегда имеется разнообразное множество свободных ионов и других заряженных частиц. В присутствии паров воды все они становятся центрами конденсации. Благодаря существованию поверхностного потенциала воды, капли на отрицательно заряженных центрах растут быстрее и становятся более крупными и тяжелыми, чем положительно заряженные капли. Тогда гравитационное поле Земли, преодолевая поляризующее действие ее собственного заряда, переносит отрицательно заряженные капли в нижнюю часть облака. Из нее льет отрицательно заряженный дождь и бьют молнии, придавая нашей планете отрицательный заряд. Из этого объяснения ясно, что загадочная сверхмощная машина, разделяющая заряды в атмосфере, – не что иное, как гравитационное поле Земли.

2.2. Осадки при слабом пересыщении паров воды в атмосфере

Помимо происхождения атмосферного электричества в метеорологии есть и другие загадки. Самая важная из них поражает простотой вопроса: почему идет дождь? Дождь – это фазовый процесс (конденсация воды), который для своего осуществления требует определенной степени пересыщения материнской фазы (водяного пара), т. е. чтобы парциальное давление пара воды p или химиче-

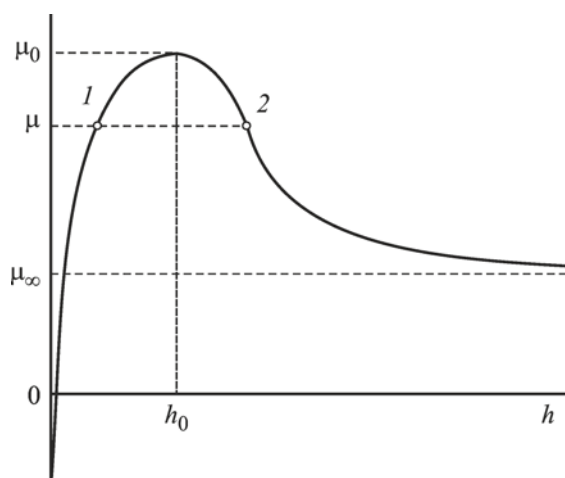


Рис. 2. Зависимость химического потенциала μ от толщины зародышевой пленки воды h на нерастворимом ядре. Точка 1 соответствует устойчивому, а точка 2 – неустойчивому зародышу.

ский потенциал пара μ были соответственно выше равновесных значений p_∞ и μ_∞ для плоской поверхности. Степень пересыщения $\zeta \equiv (p - p_\infty)/p_\infty$ и химический потенциал связаны соотношением

$$\mu - \mu_\infty = \kappa T \ln(1 + \zeta). \quad (10)$$

Согласно опытам с камерой Вильсона, конденсация воды даже на ионах требует 4.5-кратного пересыщения (для чисто гомогенной конденсации требуется 8-кратное пересыщение). Такой степени пересыщения в облаках не бывает. Конденсация воды происходит при ничтожной степени пересыщения (скажем, $\zeta = 0.02$), т. е. практически безбарьерно [согласно выражению (10), при малых ζ химический потенциал, отсчитываемый в единицах kT от μ_∞ , также мал]. Казалось бы, никакого дождя быть не должно, но он есть. Откуда берется такое чудо?

Чтобы лучше пояснить проблему, посмотрим, как меняется химический потенциал воды при утолщении пленки конденсата на сферической смачиваемой частице [27, 28]. На рис. 2 μ – химический потенциал молекул воды в пленке и h – толщина пленки. μ_∞ – значение μ в равновесной макроскопической системе вода–пар с плоской межфазной поверхностью. Это состояние отвечает насыщению, а пересыщению соответствует раз-

ность $\mu - \mu_\infty > 0$. Рассмотрим зависимость химического потенциала от толщины пленки конденсата. В области малых h и недосыщения $\mu - \mu_\infty < 0$, очевидно, имеем $d\mu/dh > 0$ по законам адсорбции: чем выше химический потенциал, тем толще адсорбционная пленка. В области же больших значений h макроскопическая капля должна подчиняться уравнению Кельвина (позже мы к нему вернемся), согласно которому (с учетом того, что с толщиной пленки растет и радиус капли) $d\mu/dh < 0$. Возрастание при малых и снижение при больших значениях h означает наличие максимума химического потенциала при некотором значении μ_0 (рис. 2). Разность $\mu_0 - \mu_\infty$ отвечает предельному (мы будем говорить «пороговому», ибо слово «предельный» обычно связывают со спинадью) пересыщению, выше которого энергетический барьер нуклеации исчезает, и конденсация воды происходит свободно. Ниже μ_0 каждому значению химического потенциала отвечают два зародыша: устойчивый (точка 1), который образуется самопроизвольно без затраты работы, и неустойчивый (точка 2), переход к которому требует работы, называемой энергетическим барьером нуклеации. В предыдущем разделе мы сталкивались с такой ситуацией для капель на заряженных ядрах. Теперь мы видим, что она характерна для любых ядер конденсации, не обязательно заряженных.

Из проведенного рассмотрения ясно, что если мы найдем причину, по которой предельное пересыщение воды в атмосфере реально может стать очень малым, то объясним и существование дождя. Термодинамическая теория решила и эту проблему, причем оказалось, что к сверхнизкому предельному пересыщению могут приводить два независимых механизма. Первый это расклинивающее давление (термин из коллоидной химии, связанный с игрой молекулярных сил в тонкой пленке) при образовании зародыша в виде тонкой пленки на смачиваемом ядре (чаще всего силикатные частицы песка, происходящие от многочисленных пустынь). Второй механизм – растворение самого ядра в процессе образования зародыша (роль таких ядер играют частицы солей, образующиеся в атмосфере при высыхании океанских брызг). Рассмотрим оба механизма по отдельности.

Расклинивающее давление. В 1930-х годах Б.В. Дерягиным была открыта одна из важнейших

величин коллоидной науки – расклинивающее давление тонких пленок Π . Одно из данных им определений гласит [29]:

$$\Pi \equiv p^\beta - p^\alpha, \quad (11)$$

где p^α – давление в равновесной материнской объемной фазе α тонкой пленки при тех же значениях температуры и химических потенциалов, какие есть в пленке, и p^β – внешнее давление на пленку. Выражение (11) подразумевает, что пленка плоская. При переходе к сферической пленке радиуса r используется соотношение [30, с. 70]

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma_\infty}{r} - \Pi(h), \quad (12)$$

где первое слагаемое в правой части – капиллярное давление Лапласа (о нем поговорим подробнее в другом разделе). Величина γ_∞ представляет собой поверхностное натяжение макроскопической капли (при $r = \infty$). Нужно отметить, что понятие расклинивающего давления, как и само явление, выходит за рамки химической термодинамики Гиббса. Задача внедрения расклинивающего давления в термодинамический аппарат и определения ему места в химической термодинамике пришло на мою долю [31, 32].

Покажем теперь, как можно построить количественную теорию для однокомпонентного зародыша в виде жидкой пленки на ядре [27, 28]. В изотермических условиях уравнение Гиббса–Дюгема для фазы α упрощается к виду

$$d\mu^\alpha = v^\alpha dp^\alpha, \quad (13)$$

где v^α – молекулярный объем жидкости, практически постоянный вдали от критической точки. Интегрирование выражения (13) дает

$$\mu^\alpha - \mu_\infty^\alpha = v^\alpha (p^\alpha - p_\infty^\alpha). \quad (14)$$

Подстановка выражения (12) в уравнение (14) с учетом равенства фазовых давлений p_∞^α , p_∞^β и постоянства внешнего давления p^β (благодаря присутствию воздуха в атмосфере), приводит к соотношению

$$\mu^\alpha - \mu_\infty^\alpha = v^\alpha \left[\frac{2\gamma_\infty}{r_n + h} - \Pi(h) \right], \quad (15)$$

где r_n – радиус смачиваемого ядра (очевидно, $r_n + h = r$). Формула (15) характеризует зависимость $\mu^\alpha(h)$ на рис. 2. Правда, выше мы описывали восходящую ветвь в адсорбционных терминах (считая пленку зародыша адсорбционным слоем), а теперь (считая зародыш тонкой пленкой) – в терминах расклинивающего давления. В квадратных скобках стоят два противоборствующих члена, приводящие к появлению максимума.

Соотношение (15) можно записать в виде

$$\ln(1 + \zeta) = \frac{v^\alpha}{kT} \left[\frac{2\gamma_\infty}{r_n + h} - \Pi(h) \right]. \quad (16)$$

Для пленок воды на кварце эксперимент дает зависимость вида [33]

$$\Pi(h) = K \exp(-h/l), \quad (17)$$

где K и l – постоянные. С учетом выражения (17) с использованием экспериментальных значений K и l , из соотношения (16) для смачиваемого ядра радиусом 10 нм было рассчитано пороговое пересыщение $\zeta_0 \approx 0.1$ [27]. Тем самым подтверждена роль расклинивающего давления в создании дождя при сверхнизких пересыщениях в атмосфере.

Растворимые ядра конденсации. Усложним теперь задачу тем, что будем считать ядро растворимым. Тогда зародыш будет не просто жидкой пленкой, а пленкой раствора вещества ядра, и соотношение (15) заменяется выражением [34]

$$b = -x + \frac{2\gamma_\infty v^\alpha}{kTr} - \frac{v^\alpha \Pi}{kT}, \quad (18)$$

где $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/kT$, x – мольная доля вещества ядра в растворе и v^α – парциальный молярный объем воды в растворе. Рис. 3 иллюстрирует ситуацию для растворимого ядра графически. В качестве независимой переменной взята разность $r - r_n$. Пока ядро не растворилось, эта разность представляет собой толщину h пленки зародыша, а после полного растворения ядра ($r_n = 0$) – радиус капли раствора вещества ядра. *Пунктиром* показаны вклады отдельных слагаемых в формуле (18). Особенно интересен вклад растворимости ядра. Видно, что зависимость $b(h)$ в присутствии ядра даже качественно (знаком производной) отлича-

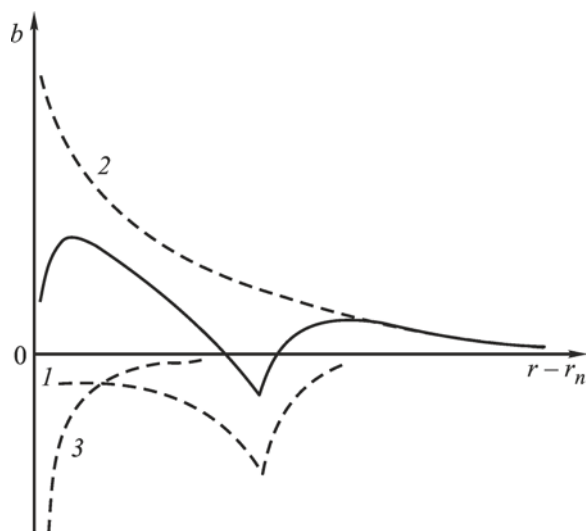


Рис. 3. Зависимость величины $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/kT$ от разности радиусов $r - r_n$ в случае растворимого ядра (сплошная линия) согласно формуле (18) [34]. 1, 2 и 3 – вклады первого, второго и третьего слагаемых в правой части выражения (18).

ется от зависимости $b(r)$ при полном растворении ядра. Интересно также наличие двух максимумов b (фактически в работе [34] открыто, что пороговое пересыщение может быть не единственным).

С использованием формулы типа (17) в работе [34] были проведены численные оценки пороговых пересыщений при наличии ядер солей NaCl , Na_2SO_4 и CaSO_4 с убывающей растворимостью при 271 К. Все они указывают на малость порогового пересыщения. К примеру, для исходного ядра CaSO_4 , содержащего 125000 недиссоциированных молекул, было получено $\zeta_0 \approx 0.13$. Величины, о которых мы сейчас говорим, соответствуют левому максимуму на рис. 3. Аналогично строится теория для правого максимума, когда ядро полностью растворилось и теперь оказывает влияние через фиксированное количество вещества ядра, находящееся в капле раствора [35, 36]. Поведение ядер ПАВ, влияние адсорбционных слоев и много других нюансов для растворимых ядер читатель найдет в работах [37–40].

Наконец, заключая раздел, связанный с объяснением атмосферных явлений, отметим следующее. Как уже отмечалось выше, существуют и другие теории. Однако только наша теория построена на термодинамическом основании, а это значит, что она наиболее обоснована. Строгость,

происходящую из термодинамики, опровергнуть невозможно.

3. РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Все, что в теории поверхностных явлений было сделано до Гиббса, называют традиционной теорией капиллярности. По существу ее образуют уравнения Лапласа и Юнга (вообще-то Янга) для поверхностного натяжения. Выдающийся математик, механик и астроном Пьер-Симон Лаплас был на 24 года старше Томаса Юнга, который был почти сверстником Наполеона. Оба они относились к Лапласу с большим пиететом. Юнг написал статью о Лапласе в Британскую энциклопедию, а Наполеон (он был членом-корреспондентом Парижской академии наук, где и сблизился с Лапласом) пытался привлечь его к государственной деятельности и даже одно время включил в правительство. По сравнению с (графом при Наполеоне и маркизом после реставрации) де Лапласом в расшитом золотом мундире со звездами Юнг выглядел очень скромно, и я охарактеризовал бы его лишь одним словом – гений. Начав что-то делать с двух лет, он в 21 год был избран в Королевское общество как врач за работу по аккомодации хрусталика глаза. Позже он объяснил цветность зрения и сделал вклады в самые разные области науки, причем не только естественные. Модуль Юнга в механике, волновая теория света – это все он, а как вам нравится расшифровка египетских иероглифов! Один из некрологов Юнга был озаглавлен «Последний человек, который знал все».

Юнг пережил обоих великих французов и скончался в 1829 г., а через 10 лет родился Д.В. Гиббс. Но, поскольку, в отличие от Юнга, Гиббс публиковался в весьма зрелом возрасте, в развитии теории капиллярности образовался полувековой антракт. Однако, пока теория капиллярности томилась в ожидании Гиббса, ее посетил «король викторианской физики» Вильям Томсон (будущий лорд Кельвин) и оставил там свое знаменитое уравнение (мы будем называть его уравнением Кельвина, чтобы не путать с работами Джозефа Томсона) о давлении пара малой капли [41]. Фактически мы уже использовали его при объяснении атмосферных явлений [например, второе слагаемое в правой части формулы (18) предыдущего раздела]. Урав-

нение Кельвина является центральным соотношением теории нуклеации, и примыкает к главным законам традиционной теории капиллярности.

Нужно сказать, что в период указанного антракта в развитии теории капиллярности сама термодинамика развивалась семимильными шагами. Появление работ Гиббса ознаменовало создание химической термодинамики благодаря введению им химического потенциала (главной величины химии вообще). Уже упомянутую выше работу «О равновесии гетерогенных веществ» Гиббс опубликовал в двух частях: первую (термодинамику гетерогенных систем) в 1876 г., и главным законом здесь было правило фаз. Вторая же часть (1878 г.) как раз и составляла теорию капиллярности, где главным законом было уравнение адсорбции Гиббса. Таким образом, у нас набралось уже пять законов. С них мы и начнем, а потом добавим кое-что еще.

3.1. Уравнение Лапласа

Уравнение Лапласа наиболее известно в своей простейшей классической форме

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R}, \quad (19)$$

где p – гидростатическое давление, α и β – символы соприкасающихся фаз, разделенных сферической поверхностью с натяжением γ и радиусом R . Формула (19) – это условие механического равновесия между двумя изотропными фазами, разделенными искривленной межфазной поверхностью. Было много попыток обобщить уравнение Лапласа (интересованного читателя отсылаем к обзорам автора [42, 43]). При рассмотрении общего случая анизотропных фаз наиболее полный аналог уравнения Лапласа был дан в работах [44, 45], но приведенное там соотношение – лишь одна составляющая полного условия механического равновесия на искривленной поверхности. Полное же условие механического равновесия было получено в [46, 47], и мы остановимся на этом подробнее.

Самый общий подход предполагает анизотропию механического состояния как в объеме, так и на поверхности. Механическое состояние задается в каждой точке объемной фазы тензором давления \hat{p} или, эквивалентно, тензором напряжений $\hat{E} \equiv$

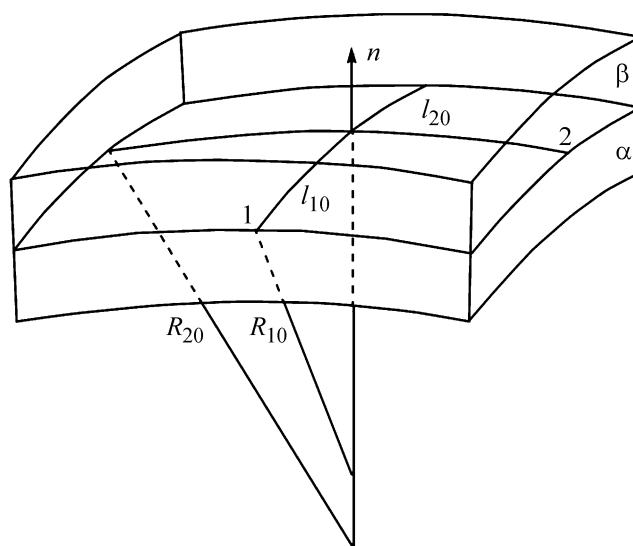


Рис. 4. Элемент несферической межфазной поверхности.

$-\hat{p}$, а в каждой точке поверхности – тензором поверхностного натяжения $\hat{\gamma}$ (не обязательно двумерным). При этом необходимо учитывать, что градиент кривизны поверхности может сопровождаться градиентом тензора поверхностного натяжения. Кроме того, результат должен согласовываться с общим условием равновесия механики сплошных сред

$$\nabla \cdot \hat{p} = 0, \quad (20)$$

где ∇ – векторный оператор градиента, а под \hat{p} понимается полный тензор давления (с учетом внешних полей). Эквивалентно выражению (20) условие механического равновесия внутри элемента двухфазной системы с межфазной поверхностью (рис. 4) можно записать как

$$-\oint (\hat{p} \cdot d\mathbf{A}) = -\oint \mathbf{P} dA = 0, \quad (21)$$

где $-\hat{p}$ – локальный тензор напряжений, $d\mathbf{A} = \nu dA$ – вектор дифференциала поверхности элемента (ν – единичный вектор внешней нормали к поверхности элемента, A – площадь), $-\mathbf{P} = -\hat{p}\nu$ – вектор силы, приложенной к единице поверхности элемента (вектор напряжений), интегрирование проводится по всей замкнутой поверхности. Детализация условия (21) приводит к соотношению [46, 47]

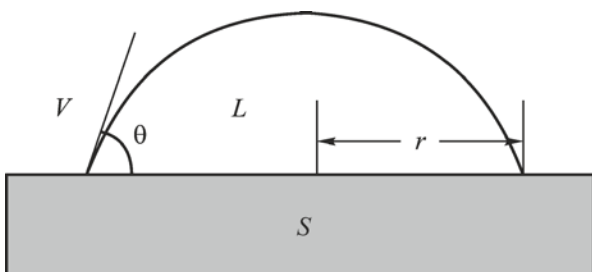


Рис. 5. Капля на поверхности твердого тела: θ – краевой угол, r – радиус линии трехфазного контакта.

$$\mathbf{P}_3^\alpha - \mathbf{P}_3^\beta = -\frac{\partial \gamma_1}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_2}{\partial l_{20}}, \quad (22)$$

где l_1 и l_2 – длины координатных линий в системе криволинейных координат, а дополнительный индекс «0» указывает на их принадлежность к произвольно выбранной разделяющей поверхности (к которой, естественно, относится и тензор поверхностного натяжения). Обозначения γ_1 и γ_2 соответствуют силовому определению вектора поверхностного натяжения на поперечных разрезах поверхностного слоя, перпендикулярных направлениям 1 и 2. Физический смысл γ_1 и γ_2 состоит в том, что они представляют для каждого из поперечных разрезов поверхностного слоя избыточные напряжения на линиях l_{20} и l_{10} соответственно.

Соотношение (22) удивляет простотой, которая достигнута благодаря представлению в векторной (а не в тензорной) форме (как тут не вспомнить изречение Гиббса о том, что каждый исследователь должен выбрать такую точку зрения, чтобы предмет предстал в наибольшей простоте). По компактности соотношение (22) ничуть не уступает уравнению (19), а по общности значительно превосходит как само уравнение Лапласа, так и все более ранние его обобщения. По своему виду и (векторному) характеру соотношение (22) значительно отличается от уравнения Лапласа и не может быть названо его обобщением. Другое дело, что последнее можно вывести как одно из следствий данного соотношения. Последовательным скалярным умножением (22) на орты ортогональной криволинейной системы координат с использованием дифференциальной геометрии соотношение (22) детализируется тремя скалярными равенствами

$$p_{13}^\alpha - p_{13}^\beta = -\frac{\gamma_{31}}{R_{10}} - \frac{\partial \gamma_{11}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial l_{20}}, \quad (23)$$

$$p_{23}^\alpha - p_{23}^\beta = -\frac{\gamma_{32}}{R_{20}} - \frac{\partial \gamma_{21}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{22}}{\partial l_{20}}, \quad (24)$$

$$p_{33}^\alpha - p_{33}^\beta = \frac{\gamma_{11}}{R_{10}} + \frac{\gamma_{22}}{R_{20}} - \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{32}}{\partial l_{20}}. \quad (25)$$

Последнее равенство и есть обобщение уравнения Лапласа, полученное ранее в работе [44]. В работах [45, 47] обращалось внимание на трехмерный аспект поверхностного натяжения, который иллюстрируется в равенствах (23)–(25) величинами γ_{31} и γ_{32} . Если бы поверхностное натяжение было чисто двумерным тензором, этих составляющих не было бы.

3.2. Уравнение Юнга

Уравнение Юнга относится к явлению неполного смачивания твердой поверхности, когда жидкость образует с ней краевой угол. В своем классическом виде уравнение Юнга предстает как

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta, \quad (26)$$

где σ – термодинамическое (в отличие от механического γ в уравнении Лапласа) поверхностное натяжение, θ – краевой угол, индексы S, L и V относятся к твердой, жидкой и газообразной (или второй жидкой) фазам соответственно, а их двойные комбинации – к соответствующим поверхностям (рис. 5). Развитие уравнения Юнга имеет долгую историю, и мы вновь отсылаем читателя к обзорам [42, 43]. Здесь же отметим, что работа происходила по ряду направлений. Первое связано с учетом (термодинамического) линейного натяжения κ , которое появляется в связи с наличием линии трехфазного контакта. Сначала в уравнении Юнга появился дополнительный член κ/r , где r – радиус линии трехфазного контакта, а затем (впервые в работе [48]) – производная $\partial \kappa / \partial r$ при постоянстве температуры и химических потенциалов. В той же работе было выведено обобщенное уравнение Юнга с поправкой на линейное натяжение [48]

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta + \left(\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial \kappa}{\partial r} \right) \cos \theta, \quad (27)$$

где φ – угол между подложкой и локальной плоскостью линии трехфазного контакта (учет рельефа смачиваемой поверхности). Нужно подчеркнуть, что производная $\partial\kappa/\partial r$ является важным фактором обобщения уравнения Юнга, и ее немотивированное отбрасывание недопустимо. В частности, эта производная отражает зависимость поверхностного и линейного натяжений от положения разделяющей поверхности (радиуса R). Это видно из соотношения [49]

$$\frac{\partial\kappa}{\partial r} = \left[\frac{d\kappa}{dr} \right] + \frac{r \operatorname{tg} \theta}{2} \left[\frac{d\sigma_{LV}}{dR} \right], \quad (28)$$

где прямыми скобками отмечены производные, соответствующие мысленному перемещению разделяющей поверхности.

Второе направление в развитии уравнения Юнга – это учет шероховатости и мозаичности поверхности твердого тела и, как следствие, шероховатости линии трехфазного контакта. Коэффициент шероховатости поверхности определяется как

$$k_s \equiv A'_{SV}/A_{SV} = A'_{SL}/A_{SL}, \quad (29)$$

где A – видимая, а A' – реальная площади поверхности твердого тела (считается, что при смачивании коэффициент шероховатости не меняется). Аналогично вводится коэффициент шероховатости линии

$$k_l \equiv L'/L, \quad (30)$$

где L – видимая, а L' – реальная длина линии трехфазного контакта, причем шероховатость линии может проявляться даже на гладкой, но микрогетерогенной (мозаичной) поверхности. С учетом этих двух видов шероховатости обобщенное уравнение Юнга принимает форму [42, 50, 51]

$$\cos \theta = k_s \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} - \frac{k_l}{\sigma_{LV}} \left(\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial\kappa}{\partial r} \right). \quad (31)$$

В пренебрежении линейным натяжением ($\kappa = 0$) выражение (31) переходит в известное уравнение Венцеля [52], так что соотношение (31) является также обобщением уравнения Венцеля.

Еще одно направление развития уравнения Юнга – учет деформации подложки, вызванной, с

одной стороны, избыточным лапласовым давлением внутри капли, что приводит к продавливанию подложки, а с другой – поверхностным натяжением капли, что приводит к вытягиванию подложки и образованию ранта вдоль линии трехфазного контакта. В классическом уравнении Юнга такие эффекты не учитываются, ибо смачиваемое тело предполагается абсолютно твердым. Но для подложки типа каучука или, еще лучше, геля их нужно учитывать. Теория смачивания упругих тел была сформулирована в работах [48, 51–58]. Поскольку работа деформации непосредственно связана с линией трехфазного контакта, ее удобно включить в термодинамическое линейное натяжение. Таким образом, теория сводится к расчету эффективного линейного натяжения (на порядки превышающее обычное линейное натяжение на недеформируемых поверхностях) в виде работы деформации, отнесенной к единице длины линии трехфазного контакта. Все остальное можно тогда рассчитывать с помощью обобщенного уравнения Юнга (31).

3.3. Уравнение Кельвина

Хотя, как уже отмечалось, уравнение Кельвина для давления пара капли относится к догиббсовской термодинамике, свое полное звучание (невозможное без понятия химического потенциала) оно получило в термодинамике Гиббса. Классическое уравнение Кельвина имеет вид

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \pm \frac{2\gamma_\infty}{rRT\rho_\infty}, \quad (32)$$

где p – равновесное давление пара над сферической поверхностью жидкости радиуса r , p_∞ – значение p для плоской поверхности (при $r = \infty$), γ_∞ – значение поверхностного натяжения жидкости для плоской поверхности, R – газовая постоянная, T – температура и ρ_∞ – молярная плотность жидкости в объемной фазе. Знак «+» относится к выпуклой, а «–» – к вогнутой поверхности жидкости. В случае капли давление ее пара возрастает при уменьшении размера капли (этот случай иллюстрируется кривой 2 на рис. 3). Чем меньше капля, тем заметнее эффект, описываемый уравнением (32), и потому его часто называют уравнением для давления пара малых капель. На самом же деле уравнение Кельвина – асимптотическое соотношение

как раз для больших капель в том смысле, что их радиус должен быть много больше молекулярных размеров. Случай наночапель, а, тем более, предел $r \rightarrow 0$ не могут обсуждаться в рамках уравнения Кельвина.

Тем не менее, если уравнение Кельвина – асимптотическое соотношение, то, помимо главного асимптотического члена, представленного формулой (32), должен быть и поправочный (следующего порядка по кривизне) член. Эта поправка была найдена и придала уравнению Кельвина следующий вид [59]:

$$\ln \frac{p}{p_\infty} = \pm \frac{2\sigma_\infty}{rRT\rho_\infty} \left[1 \mp \left(\sigma_\infty \chi_\infty + \frac{2\Gamma_\infty}{\rho_\infty} \right) \frac{1}{r} \right], \quad (33)$$

где χ – изотермическая сжимаемость и Γ – адсорбция.

Как бы то ни было, с поправкой или без нее, уравнение Кельвина остается асимптотическим соотношением для больших r . Случай малых размеров частиц им не охватывается. Более того, есть экспериментальные данные о наночастицах, ведущих себя прямо противоположно уравнению Кельвина. Такими частицами являются, например, мицеллы ПАВ, для которых точно установлено, что их размер увеличивается с концентрацией ПАВ в растворе, а, значит, и с химическим потенциалом (не говоря о давлении пара) [60–62]. Мицеллы не имеют макроскопического аналога, и сказать, как они себя ведут в области действия уравнения Кельвина, невозможно. Однако малые частицы часто образуют равновесные популяции, и, как оказалось, именно термодинамика агрегативного равновесия может дать предсказание поведения химических потенциалов малых частиц. Равновесная популяция характеризуется распределением молекулярных агрегатов по размерам. Особое значение имеют экстремумы на кривой распределения: они отвечают не только агрегативному (как и все другие точки на кривой распределения), но и фазовому равновесию [63, 64].

В теории агрегативного равновесия было найдено примечательное соотношение [65]

$$\left(\frac{d\mu}{dn_e} \right)_{T,p} = -kT \left(\frac{d^2 \ln a_n}{dn^2} \right)_{n=n_e}, \quad (34)$$

где μ – химический потенциал вещества в агрегативной системе, n – число агрегации, n_e – число агрегации, соответствующее экстремуму на кривой распределения, и a_n – активность молекулярного агрегата с числом агрегации n . Производная слева характеризует зависимость химического потенциала от экстремального размера частицы. Это реальная физическая зависимость. Правая же производная относится к кривой равновесного распределения активностей молекулярных агрегатов по их размерам. И это уже удивительно: просто глядя на кривую распределения, с помощью выражения (34), определить, как будет вести себя система при изменении физического состояния! Максимум соответствует устойчивым частицам, например, мицеллам ПАВ. Для него фигурирующая в выражении (34) вторая производная отрицательна, и тогда соотношение (34) предсказывает увеличение химического потенциала мицеллы с ростом ее размера. Это прямо противоположно предсказанию уравнения Кельвина. В случае же минимума на кривой распределения (отвечающего неустойчивым фазовым или мицеллярным зародышам) предсказание соотношения (34) согласуется с предсказанием уравнения Кельвина. Таким образом, фазовые зародыши ведут себя одинаково при больших и малых размерах (которые зависят от степени пересыщения материнской фазы): их химический потенциал всегда возрастает с уменьшением размера зародыша.

Соотношение (34) имеет фундаментальное значение для термодинамики агрегативных систем, и его можно смело отнести к главным законам коллоидной науки. Установление же такого закона [65] следует считать открытием.

3.4. Правило фаз

Кажется, правило фаз является наиболее известным результатом из всего бесконечно многого, что сделал Гиббс. В своей классической формулировке оно гласит

$$f = n - r + 2, \quad (35)$$

где f – вариантность (число степеней свободы) равновесной гетерогенной системы, n – число независимых компонентов и r – число макроскопических фаз. Число 2 подразумевает температуру и

давление (которое в случае макроскопических фаз одинаково во всей системе при равновесии и при условии, что все межфазные поверхности можно считать плоскими). В каждом случае правило фаз определяет не только число степеней свободы, но и максимально возможное число фаз (например, число фаз не может быть больше трех при $n = 1$, известная тройная точка). Отметим, что Гиббс вывел правило фаз из уравнения Гиббса–Дюгема

$$dp = s_v^\alpha dT + \sum_{i=1}^n c_i^\alpha d\mu_i, \quad (36)$$

где p – давление, s_v – плотность энтропии, T – температура, c_i и μ_i – концентрация и химический потенциал компонента i , α – символ фазы. Число переменных в выражении (36) $n + 2$, а число уравнений (36) совпадает с числом фаз. Отсюда и следует выражение (35).

Уравнение (35) относится к объемной многофазной системе. Но фазовые переходы могут происходить и на поверхности (их называют двумерными). Кроме того, для коллоидной науки характерно наличие искривленных межфазных поверхностей, и ясно, что в виде (35) правило фаз неприменимо. Первоначально его обобщение шло по линиям учета кривизны межфазных поверхностей и двумерных фазовых переходов [66]. Например, если все фазы разделены искривленными поверхностями, то, в соответствии с уравнением Лапласа, каждая из фаз имеет свое давление, отличное от других. Тогда число переменных увеличивается на $r - 1$, и мы получаем $f = n + 1$. Типичным же для коллоидных систем является одновременное наличие как макроскопических, так и дисперсных трехмерных и двумерных фаз. Для этого общего случая автором сформулировано правило фаз [67].

$$f = n - r_0 - p_0 + z + y + 1, \quad (37)$$

где r_0 – общее число объемных фаз, имеющих на своей границе хотя бы одну плоскую поверхность; p_0 – общее число поверхностных фаз, имеющих на своей границе хотя бы одну прямую линию; z – число объемных многофазных областей с единым давлением; y – число поверхностных областей с единым поверхностным натяжением.

Отметим важнейшие частные случаи правила (37). Для системы только с плоскими поверхностями и прямолинейными границами [66]

$$f = n - r + 2 - (p - l), \quad (38)$$

где p – число двумерных фаз, l – число межфазных поверхностей. Для системы только с искривленными поверхностями и геодезическими линейными границами [66]

$$f = n + 1 - (p - l). \quad (39)$$

Наконец, в отсутствие двумерных фазовых превращений выражение (36) упрощается до [68]

$$f = n - r_0 + z + 1. \quad (40)$$

Все сказанное выше о правиле фаз относилось к открытым системам. Для закрытых и частично открытых систем, а также систем в жесткой и/или адиабатической оболочке оценивается как вариантность, так и полная вариантность [69], включающая в себя в качестве переменных массы фаз (которые в определенных условиях могут играть роль параметров состояния). Расчет обоих типов вариантности в капиллярных системах подробно проведен в монографиях [60–62]. Вершиной всех этих обобщений является вариантность капиллярных систем при наличии химических реакций. Здесь число компонентов заменяется числом реагирующих веществ, и в ход идут матрицы стехиометрических коэффициентов реакций. Основной результат записывается в виде [70]

$$f = c - k - r - p + x + y + z - b + s^*, \quad (41)$$

где c – общее число веществ; b – число веществ, в отношении которых система закрыта; k – ранг матрицы из стехиометрических коэффициентов всех веществ; r и p – число объемных и поверхностных фаз соответственно; x, y, z – общее число областей однородных соответственно по температуре, поверхностному натяжению и давлению; s^* – ранг концентрационно-стехиометрической матрицы неподвижных веществ (которые не выходят из системы).

3.5. Уравнение адсорбции Гиббса

Уравнение, которое Гиббс вывел для поверхностного натяжения жидкостей, теперь широко известно под названием уравнения адсорбции Гиббса. В своем классическом виде оно записывается как

$$d\sigma = -\bar{s}dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (42)$$

где \bar{s} – избыток энтропии на единицу разделяющей поверхности, а Γ_i – абсолютная адсорбция компонента i (его избыток на единицу поверхности). Уравнение (42) – аналог уравнения Гиббса–Дюгема для двумерного случая, но, если в последнем все величины однозначно определены физически, в первом все избытки зависят от положения разделяющей поверхности. Для искривленной межфазной границы в качестве разделяющей поверхности выбирается поверхность натяжения, что делает уравнение (42) самодостаточным. В случае же плоской границы уравнение (42) Гиббс рассматривал совместно с двумя уравнениями Гиббса–Дюгема для прилегающих объемных фаз, что привело к изменению коэффициентов при dT и $d\mu_i$ и уменьшению числа химических потенциалов на единицу. Измененные коэффициенты, инвариантны к положению разделяющей поверхности, и уравнение (42) обретает физический смысл. Формально же все выглядит так, как если бы мы выбрали разделяющую поверхность из условия равенства нулю абсолютной адсорбции одного из компонентов (обычно растворителя, такая поверхность называется эквимолекулярной). Тогда все другие адсорбции становятся относительными, каковыми и будем считать далее все адсорбции в уравнении (42).

Развитие уравнения адсорбции Гиббса произошло в двух направлениях: для раствора электролитов и для твердого тела.

Раствор электролита. Закрепив температуру и выразив химические потенциалы через концентрации c_i и коэффициенты активности f_i , получаем из выражения (42) уравнение изотермы поверхностного натяжения

$$d\sigma / kT = -\sum_i \Gamma_i d \ln(c_i f_i), \quad (43)$$

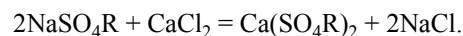
которое имеет силу для жидкой смеси частиц любой природы, включая и ионы.

Но для ионов индивидуальные коэффициенты активности трудно определимы, в связи с чем на практике пользуются средними коэффициентами активности электролитов. Соответствующее преобразование уравнения (43) напрашивается само собой, и можно только удивляться, что оно не было сделано до работ автора. Правда, результат выглядит несколько громоздко [71]

$$d\sigma / kT = -\sum_r \Gamma_r d \ln(c_r f_r) - \sum_k \Gamma_k v_k d \ln(c_k f_{k\pm}) + \sum_{k \neq s} \Gamma_k c_s d \ln(c_k / c_s) \sum_i \left(v_{ik} v_{is} / \sum_t c_t v_{it} \right). \quad (44)$$

Здесь индекс r относится к присутствующим в системе неэлектролитам, индексы k, s и t – к электролитам (пробегают одни и те же значения), а индекс i – к ионам; v_{ik} – стехиометрический коэффициент иона i в электролите k (число ионов сорта i , образующихся при диссоциации одной молекулы электролита k) и $v_k \equiv \sum_i v_{ik}$ – общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита k . Первые два слагаемых в правой части выражения (44) выглядят довольно тривиально, но третье (с тройным суммированием) вызывает интерес. Во-первых, оно не содержит коэффициентов активности, а, во-вторых, реализуется лишь в том случае, если разные ($k \neq s$) электролиты имеют общие ионы (только тогда произведение $v_{ik} v_{is}$ отлично от нуля).

Добавим, что третье слагаемое в выражении (44) еще и коварно, так как возможность его реализации не сразу видна. Допустим, мы умышленно берем два электролита, не содержащие общих ионов, скажем, алкилсульфат натрия NaSO_4R (R – алкильная группа) и CaCl_2 , и растворяем в воде. Обе соли диссоциируют нацело, а четыре иона, которые они образуют, в разных комбинациях дают четыре нейтральных вещества, связанных уравнением:



При наличии такого уравнения связи только три из четырех представленных веществ могут считаться независимыми компонентами, но они содержат общие ионы, так что третье слагаемое в выражении (44) отбрасывать нельзя. Заметим, что написанное уравнение отражает и реальный хи-

мический процесс. При растворении поверхностно-активный алкилсульфат-ион адсорбируется на поверхности и притягивает противоионы, среди которых будет преобладать ион кальция, поскольку он двухзарядный и притягивается сильнее.

Твердое тело. Поскольку уравнение (42) было выведено Гиббсом только для жидкой поверхности, обобщение на случай твердого тела напрашивается само собой. Открытый Гиббсом дуализм поверхностного натяжения требует и дуализма уравнения адсорбции, т.е. его представления в терминах как механического поверхностного натяжения γ (в общем случае оно записывается как тензор $\hat{\gamma}$), так и термодинамического поверхностного натяжения σ . Задача их нахождения выполнена автором в полной мере, но, поскольку выражения для γ более громоздки, мы ограничимся здесь формулировками в терминах σ , отсылая заинтересованного читателя к обзору [42].

Первый вывод уравнения адсорбции Гиббса для термодинамического поверхностного натяжения изотропной твердой поверхности был дан Эрикссоном [52]:

$$d\sigma = -\bar{s}dT + (\gamma - \sigma)d \ln A - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (45)$$

Для жидкостей $\gamma = \sigma$, и выражение (45) переходит в соотношение (42). Автором уравнение (45) было обобщено на случай анизотропной твердой поверхности [53]:

$$d\sigma = -\bar{s}dT + (\hat{\gamma} - \sigma\hat{1}) : d\hat{\epsilon}^\sigma - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (46)$$

где $\hat{\epsilon}^\sigma$ – поверхностный тензор деформации и $\hat{1}$ – единичный тензор. Отметим, что все химические потенциалы в уравнении (46) относятся к флюидным фазам, из которых происходит адсорбция. Химический потенциал твердого тела (обозначим его $\hat{\mu}_j$, это тоже тензор) не входит в эти уравнения, он запрятан в разности тензоров натяжений, не говоря о том, что разделяющая поверхность для твердого тела выбирается из условия $\Gamma_j = 0$. Нужно сказать, что тензорная природа химического потенциала входит в сознание химиков с большим трудом (вот уж где действительно происходит переворот в умах!). Сама идея автору не принадлежит (когда-то ее выдвинул украинский акаде-

мик Я.С. Подстригач), но автор ее воспринял и (в России в гордом одиночестве) активно продвигал и обосновывал [75] (в частности, введено понятие тензора химического сродства, весьма важное для кинетики твердотельных реакций).

Наконец, в уравнении (46) присутствует еще одно важное обстоятельство. Второе слагаемое в правой части исчезает не только при переходе к флюидным фазам (когда $\hat{\gamma} = \gamma\hat{1}$ и $\gamma = \sigma$), но и в случае абсолютно твердого тела (тогда $d\hat{\epsilon}^\sigma = 0$). Получается, что в своем классическом виде уравнение адсорбции Гиббса применимо не только к жидкостям, но и к твердым адсорбентам, деформацией которых можно пренебречь (представляю ликование большой армии адсорбционщиков, десятилетиями применявших уравнение адсорбции Гиббса к твердым адсорбентам, не ведая, что оно было выведено только для жидкостей!). Однако реально адсорбция может сопровождаться деформацией твердого адсорбента (это явление называется сорбострикцией и активно исследуется). Теория сорбострикции сформулирована в работе [76].

Вернемся теперь к уравнению (46). В нем подразумевается, что количество адсорбента (количество N_j неподвижного компонента j) неизменно. Если же сам адсорбент может растворяться или сублимироваться с разных сторон, то такое его изменение формы (имитирующее деформацию) должно быть исключено из тензора деформации, что приводит уравнение (46) к еще большему обобщению [74]

$$d\sigma = -\bar{s}dT + (\hat{\gamma} - \sigma\hat{1}) : (d\hat{\epsilon}^\sigma - d\hat{N}_j/N_j) - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (47)$$

где \hat{N}_j – массовый тензор смещения, показывающий изменение количества компонента j в разных направлениях [43, 75]. Данная форма записи гарантирует, что второе слагаемое в правой части уравнения адсорбции (47) дает работу поверхностной деформации.

3.6. Аналоги законов Коновалова для межфазных поверхностей

Академик Дмитрий Петрович Коновалов был преемником Д.И. Менделеева на заведовании кафедрой общей и неорганической химии в Санкт-Петербургском университете и основателем

петербургской термодинамической школы. Всемирную известность ему принесли три закона для равновесия жидкого раствора с паром. Приведем их в формулировке Сторонкина [69]: (1) давление пара раствора возрастает, а температура кипения уменьшается при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе; (2) если давление и температура сосуществования двух бинарных фаз имеют экстремум, то фазы имеют одинаковые составы; (3) при изотермических и изобарических условиях составы раствора и пара изменяются симбатно. Первый и третий законы действуют вдали от критической точки, а со вторым связано введение понятия азеотропа (смеси, которую нельзя разделить перегонкой).

Поскольку законы Коновалова оперируют с составами раствора и пара, формулировка аналогичных законов для поверхностных явлений требует введения понятия состава и для поверхностного слоя. В термодинамике Гиббса оно отсутствует, но возникает при построении термодинамики поверхностных явлений методом слоя конечной толщины, чему положил начало Ван-дер-Ваальс. Само понятие толщины поверхностного слоя неопределенно, а потому ее нужно выбирать достаточно большой (с некоторым запасом со стороны прилегающих фаз), чтобы обеспечить существование поверхностного слоя как физического тела. Данный вариант термодинамики уступает в строгости термодинамике Гиббса, но вполне строго формулирует закономерности, не связанные с конкретным значением толщины, а, главное, использует мощный ресурс термодинамики растворов. Развитие такого подхода автором [31, 68, 77] выявило еще одно преимущество в сравнении с термодинамикой поверхностных явлений на основе метода Гиббса [78]: возможность использования не только равенств как условий равновесия, но и неравенств, выражающих условия устойчивости (к ним принадлежит и аналог третьего закона Коновалова).

Аналог уравнения адсорбции Гиббса в терминах поверхностного слоя конечной толщины имеет вид [68]

$$ad\sigma = -s_{\alpha\sigma}dT + v_{\alpha\sigma}dp - \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^\sigma - x_i^\alpha)g_{ik}^\alpha dx_k^\alpha, \quad (48)$$

где a – молярная площадь поверхностного слоя, x_i – молярная доля компонента i (индексы i и k пробегает одни и те же значения), g – молярная энергия Гиббса, $g_{ik} \equiv (\partial^2 g / \partial x_i \partial x_k)_{T,p}$, а $s_{\alpha\sigma}$ и $v_{\alpha\sigma}$ – дифференциальные молярные энтропийный и соответственно объемный эффекты адсорбции, n – число компонентов в системе, индекс α относится к объемной фазе, а индекс σ – к поверхностному слою. Существенно, что все независимые переменные в правой части уравнения (48) относятся к объемной фазе и всегда известны из опыта.

Для бинарной системы ($n = 2$) в изотермо-изобарических условиях уравнение (48) упрощается к виду

$$ad\sigma = -(x_1^\sigma - x_1^\alpha)g_{11}^\alpha dx_1^\alpha, \quad (49)$$

откуда сразу следуют аналоги первого и второго законов Коновалова. Из термодинамики растворов известно, что $g_{11}^\alpha > 0$ по условиям устойчивости. Тогда из выражения (49) сразу получаем правило

$$d\sigma/dx_1^\alpha < 0, \text{ если } x_1^\sigma > x_1^\alpha. \quad (50)$$

Это не что иное, как хорошо известное в коллоидной химии правило поверхностной активности. Оно также следует из уравнения адсорбции Гиббса, но теперь мы видим, что это аналог первого закона Коновалова. Из выражения (50) также следует правило поверхностной азеотропии

$$d\sigma/dx_1^\alpha = 0, \text{ если } x_1^\sigma = x_1^\alpha, \quad (51)$$

что представляет собой аналог второго закона Коновалова. Отметим, что типично экстремумы температуры и давления не совпадают с экстремумом поверхностного натяжения, так что при совпадении составов жидкости и пара состав поверхностного слоя, как правило, другой. Это создает возможность разделения компонентов азеотропа поверхностными методами. В других терминах правило (51) можно вывести и из уравнения адсорбции Гиббса. Что касается аналога третьего закона Коновалова (вдали от критической точки)

$$dx_1^\sigma/dx_1^\alpha > 0, \quad (52)$$

то, как уже отмечалось выше, он является следствием условий устойчивости реального поверхностного слоя [31], а потому получить его из термодинамики Гиббса невозможно. Как оказалось,

условие (52) практически полезно для оценки минимальной возможной толщины поверхностного слоя. Дело в том, что при расчете состава поверхностного слоя (из экспериментальных данных по поверхностному натяжению или гиббсовской адсорбции) его толщина постулируется, и, если она берется слишком малой, условие (52) нарушается [77, 79]. Таким способом было, например, доказано, что поверхностный слой раствора типично не является мономолекулярным (нужны хотя бы два монослоя). Данный метод дает сильное возрастание толщины поверхностного слоя раствора вблизи точки расслаивания, и это предсказание прекрасно согласуется с результатами эллипсометрического исследования [48].

4. НАНО-ПОПРАВКИ К ОСНОВНЫМ ЗАКОНАМ

Ураганам дают имена, и один, помнится, назывался Эль-Ниньо (в пер. с испанского «малыш»). В девяностых годах на нас обрушился ураган, который я бы назвал Эль-Нано (почти Нанос – в пер. с греческого «гном, карлик»), но это был шквал общественно-научного движения. Оно зародилось в Японии и имело целью исследовать частицы вещества в нанометровом диапазоне, где они, похоже, обладают особыми свойствами. Сформировался китч с привлечением массы исследователей, которые даже не подозревали о существовании коллоидной науки, занимающейся подобными проблемами не один век (по этому вопросу автору даже пришлось выступить на общем собрании РАН). О мощи движения говорит создание с десятков новых международных нано-журналов. Возник термин «нанонаука» и вообще много слов, начинающихся с приставки нано-, а коллоидная наука, этакая «порфиноносная вдова», стала еле слышна. Это не удивительно: коллоидной наукой занимаются только коллоидники, а нанонаукой стали заниматься все. Спорить и что-то отстаивать здесь было бесполезно. Но был и неплохой выход для коллоидной науки: влиться в ряды нанонауки и, используя свое преимущество, занять в ней лидирующую позицию. Так и получилось. Раньше мы говорили «высокодисперсный» или «ультрадисперсный», а теперь – «нанодисперсный» и спокойно продолжаем работать. Этот раздел мы начнем с работы 1980 г., когда нанонаукой еще не пахло, а

коллоидная наука делала свое дело и в нанометровом диапазоне [80].

4.1. Принцип Гиббса–Кюри

В 1956 году в СССР вышла почтовая марка с портретом «великого французского физика» Пьера Кюри (приуроченная к 50-летию его нелепой гибели в парижском ДТП). Думается, этого факта достаточно, чтобы оценить масштаб личности супруга Марии Кюри. В данном случае речь идет о его публикации [81], где устанавливалось условие минимума свободной поверхностной энергии для равновесной формы кристалла. Семью годами ранее это условие было получено Гиббсом, но его работы стали известными в Европе лишь полвека спустя. Немного отвлекаясь, отметим, что подобные ситуации характерны для Гиббса. Самая удивительная из них произошла с участием автора, который обнаружил в трудах Гиббса совершенно строгое, но чисто словесное(!) доказательство сокращенного принципа Ле-Шателье–Брауна (эти авторы публиковались значительно позже). Мы с М.М. Шульцем перевели доказательство Гиббса на язык формул и опубликовали [82]. Можно сказать, что приоритет Гиббса восстанавливался в течение века. Но нужно воздать должное и тем, кто независимо воспроизвел что-то из Гиббса, тем самым как бы встав с ним на один уровень.

В классической формулировке принцип Гиббса–Кюри записывается в виде:

$$\sum_j \sigma_j \delta A_j = 0 \quad (T, V, m = \text{constant}), \quad (53)$$

где σ – термодинамическое поверхностное натяжение (работа образования единицы поверхности путем разрыва или разреза) грани монокристалла с площадью A , T – температура, V – объем монокристалла, m – его масса и j – номер грани. Из выражения (53) можно вывести теорему Вульфа (правильный вывод см. в работах [31, 32], даже вывод самого Ю.В. Вульфа был неверным).

$$\frac{\sigma_j}{h_j} = \text{constant}, \quad (54)$$

где h_j – расстояние грани j до некоторой фиксированной точки внутри кристалла (точки Вульфа). Смысл условия (54) состоит в том, что чем выше

поверхностное натяжение грани, тем она дальше от точки Вульфа и, значит, тем меньше ее площадь. Закономерность, выражаемая условием (54), была установлена Ю.В. Вульфом экспериментально.

Условия (53) и (54) относятся к макроскопическим кристаллам. При переходе к нанокристаллам возникают два рода поправок. Первый – это учет термодинамического линейного натяжения к ребер кристалла, что приводит теорему Вульфа к виду

$$\frac{\omega_j}{h_j} = \text{constant}, \omega_j \equiv \sigma_j + \sum_k B_{jk} \kappa_k, \quad (55)$$

где κ_k – линейное натяжение ребра k и B_{jk} – коэффициенты, зависящие от ориентации граней монокристалла, суммирование производится по всем ребрам, примыкающим к грани j . Второй род поправок связан с тем обстоятельством, что макроскопические тела покоятся (поэтому и видна их форма), тогда как наночастицы участвуют в броуновском движении и, из-за броуновского вращения, все кажутся круглыми. Как известно, чтобы увидеть форму тела, нужно остановить его вращение.

Свободную энергию F наночастицы можно записать как

$$F = F^{00} - kT \ln Q_{\text{tr}} Q_{\text{rot}}, \quad (56)$$

где F^{00} – свободная энергия без учета вкладов поступательного и вращательного движения частицы как целого, Q_{tr} и Q_{rot} – статсуммы этих вкладов, даваемые выражениями

$$Q_{\text{tr}} = \Lambda^{-3} \equiv (2\pi mkT)^{3/2} h^{-3}, Q_{\text{rot}} = \Lambda_{\text{rot}}^{-3} \equiv (2\pi \bar{I} kT)^{3/2} h^{-3}, \quad (57)$$

где Λ – длина волны де-Бройля и Λ_{rot} – ее вращательный аналог, h – постоянная Планка и $\bar{I} \equiv (I_1 I_2 I_3)^{1/3}$ – средний момент инерции кристалла (I_i – три главных момента инерции).

Из формулы (56) видно, что только в пренебрежении вторым слагаемым принцип равновесия Гиббса $\delta F = 0$ сводится к принципу Гиббса–Кюри $\delta F^{00} = 0$. Для наночастиц такое пренебрежение некорректно. Учитывая, что, согласно выражению

(57), статсумма поступательного движения не зависит от формы кристалла, обобщенный принцип Гиббса–Кюри можно записать в виде

$$\delta F^{00} + kT \delta \ln \Lambda_{\text{rot}}^3 = 0 (T, V, m = \text{constant}), \quad (58)$$

или

$$\sum_j \omega_j \delta A_j - \frac{3}{2} kT \delta \ln \bar{I} = 0 (T, V, m = \text{constant}). \quad (59)$$

Среди численных оценок имеется пример, когда нано-поправка к принципу Гиббса–Кюри достигает 8% [80].

В работе [80] была предложена и более общая формулировка обобщенного принципа Гиббса–Кюри для наночастиц, не имеющих полиэдрической формы

$$\oint_A \sigma \delta dA - \frac{3}{2} kT \delta \ln \bar{I} = 0 (T, V, m = \text{constant}), \quad (60)$$

где интегрирование производится по всей поверхности. В частности, эта формулировка использовалась при исследовании формы мицелл [60–62].

4.2. Условие фазового равновесия растворимой наночастицы

До сих пор мы использовали слишком известные результаты Гиббса, чтобы давать на них ссылки. Но теперь ситуация меняется. Мы переходим к менее известным, но принципиально важным результатам классика науки, и необходимо определиться, на что ссылаться. В США труды Гиббса переиздавались дважды, в 1906 и 1928 годах, причем оба издания идентичны. Они включали в себя два тома, первый из которых (Термодинамика) и будет предметом нашего цитирования [83]. В СССР Гиббса также издавали дважды: первый раз (первый том) в 1950 г. под редакцией В.К. Семенченко, а второй (оба тома) в 1982 г. под редакцией Д.Н. Зубарева [84]. Первый перевод оказался не совсем удачным, к тому же подпорченным рядом ошибочных редакционных комментариев. Второй же удовлетворяет всем требованиям, но, к сожалению, не является идентичным англоязычному изданию (номера страниц не совпадают), так что, цитируя текст, мы должны отдельно указывать страницы в работах [83] и [84]. Но надежнее всего пользоваться гиббсовскими номерами формул, которые будем вставлять в наш текст (естественно, в наших обозначениях).

Как известно, условием равновесия флюидных фаз в химической термодинамике является равенство химических потенциалов веществ в обеих фазах. При этом каждая фаза считается однородной по химическим потенциалам своих компонентов. Но для твердых тел даже это условие не выполняется. Всякое твердое тело имеет решетку (кристаллы – правильную, аморфные тела – беспорядочную), компоненты которой (их называют неподвижными) не способны перемещаться в пространстве (мы идеализируем твердое тело, считая его бездефектным). Но механизм выравнивая химического потенциала как раз состоит в движении (диффузии) вещества, и, таким образом, в твердом теле реализация такого механизма невозможна. Гиббс отметил, что при истинном равновесии твердой частицы со своим раствором химический потенциал вещества частицы не может быть одинаковым в обеих фазах [83, с. 317–321; 84, с. 313–317]. Для изотропной аморфной частицы (фаза α) он записал условие материального равновесия со своим раствором (фаза β) в следующем виде [83, 84, формула (661)]:

$$\mu_j^\beta = \frac{f^\alpha + p^\beta + 2c\sigma}{c_j^\alpha}, \quad (661)$$

где μ_j^β – химический потенциал растворенного вещества, f^α и c_j^α – плотность свободной энергии и вещества в твердом теле, p^β – давление в растворе, c – средняя кривизна поверхности и σ – термодинамическое поверхностное натяжение. Аналогичная формула была выведена Гиббсом и для монокристалла [83, 84, формула (665)]:

$$\mu_j^\beta = \frac{f^\alpha + p^\beta}{c_j^\alpha} + \frac{\sum_k l_k (\sigma_k \csc \varphi_k - \sigma \operatorname{ctg} \varphi_k)}{c_j^\alpha A}, \quad (665)$$

где σ и A – термодинамическое поверхностное натяжение и площадь грани в контакте с раствором (для которой и записывается условие равновесия), σ_k – значение σ для k -той прилегающей грани, имеющей угол φ_k и длину общего ребра l_k с выбранной гранью.

В дальнейшем обе формулы (мы записали их с номерами Гиббса) совершенствовались и были распространены на многокомпонентные системы

и твердую среду [85, 86]. Но главное ограничение формул (661) и (665) (специально оговоренное Гиббсом), что в процессе растворения состояние частицы не меняется (это значит, что Гиббс рассматривал макроскопическую частицу), оставалось неизменным до работ автора [87, 88]. В них вводилась поправка на изменение состояния. По существу, это нано-поправка, появляющаяся при переходе от макроскопических тел к наночастицам. После введения поправки формула (661) принимает вид [87, 88]

$$\mu_j^\beta = \frac{1}{c_j^\alpha} \left[f^\alpha + p^\beta + 2c\sigma + \frac{d\sigma}{dN} \right], \quad (61)$$

где N – нормаль к поверхности частицы. Для сферической частицы радиуса R выражение (61) принимает следующий вид:

$$\mu_j^\beta = \frac{1}{c_j^\alpha} \left[f^\alpha + p^\beta + \frac{2\sigma}{R} + \frac{d\sigma}{dR} \right]. \quad (62)$$

Аналогично обобщается формула (665):

$$\mu_{j(m)}^\beta = \frac{f^\alpha - E_{mn}^\beta + \sum_k l_k (\sigma_k \csc \varphi_k - \sigma \operatorname{ctg} \varphi_k)}{c_j^\alpha A} + \frac{1}{c_j^\alpha} \left[\frac{d\sigma}{dN} + \frac{1}{A} \sum_k A_k \frac{d\sigma_k}{dN} \right], \quad (63)$$

где E_{mn}^β – нормальная составляющая тензора напряжений. Она заменяется гидростатическим давлением ($E_{mn}^\beta = -p^\beta$), если нанокристалл находится в жидком насыщенном растворе (случай, который рассматривал Гиббс). Тогда мы приходим к соотношению

$$\mu_{j(m)}^\beta = \frac{f^\alpha + p^\beta}{c_j^\alpha} + \frac{\sum_k l_k (\sigma_k \csc \varphi_k - \sigma \operatorname{ctg} \varphi_k)}{c_j^\alpha A} + \frac{1}{c_j^\alpha} \left[\frac{d\sigma}{dN} + \frac{1}{A} \sum_k A_k \frac{d\sigma_k}{dN} \right], \quad (64)$$

которое отличается от формулы Гиббса (665) только поправочными членами, связанными с зависимостью поверхностного натяжения от размера нанокристалла при его растворении.

Введение нано-поправок делает формулы Гиббса более универсальными, но от всего этого

оставалось тревожное впечатление, связанное с заявлением Гиббса о неравенстве химического потенциала вещества частицы в ней и окружающем растворе при истинном равновесии между частицей и раствором. Как же так? Ведь однородность химического потенциала при равновесии – это альфа и омега химической термодинамики! В связи с этим было предпринято дополнительное исследование [89], которое оказалось особенно важным для толкования результатов Гиббса. Нами было показано, что если сравнивать химические потенциалы вещества частицы в объемных фазах, т.е. внутри частицы и окружающем растворе, то они действительно разные. Еще в работе [73] было установлено, что при движении по нормали от поверхности в глубь твердого тела имеется градиент химического потенциала (именно он ответственен за дуализм поверхностного натяжения). Это значит, что химический потенциал на поверхности твердого тела всегда отличен от своего значения внутри твердого тела. В то же время было показано, что поверхностный монослой частицы (только он и находится в соприкосновении и истинном равновесии с раствором) имеет значение химического потенциала $\mu_j^{\alpha(\sigma)}$, совпадающее с химическим потенциалом вещества j в растворе [89]

$$\mu_j^{\alpha(\sigma)} = \mu_j^{\beta}. \quad (65)$$

Тем самым, все встает на свои места, и материальное равновесие характеризуется равенством химических потенциалов. В заключение отметим удивительную вещь: процесс постижения Гиббса продолжается и в 21 веке!

5. ОТКРЫТИЕ НОВЫХ ЯВЛЕНИЙ

Как известно, открытие новых явлений происходит на практике и требует эксперимента. Но, переходя к этому разделу, мы не прощаемся с термодинамикой. Последняя либо предсказывает новое явление и «дает наводку» экспериментатору, либо объясняет его после открытия. Хорошей иллюстрацией к этому является исследование зависимости поверхностного натяжения от давления.

5.1. Зависимость поверхностного натяжения от давления и поверхностные свойства воды

Эта история начинается с работы [90], в которой изучалось понижение поверхностного натя-

жения воды и гексана на границе с разными газами (He, H₂, N₂ и т. д.) при увеличении давления. Про гелий было кратко сказано, что он «не дает эффекта». Остальные же газы дружно понижали поверхностное натяжение. Тут же такой характер зависимости поверхностного натяжения от давления подтверждался теорией (увы, не безупречной). Однако термодинамический анализ, проведенный в монографиях [31, 32, 68], показал, что падение поверхностного натяжения связано с растворимостью газов. Если газ не растворим в жидкости, то с повышением давления поверхностное натяжение жидкости должно возрастать, хотя это может быть слабо выражено. Если присмотреться к графикам работы [90], то так оно и есть: для наименее растворимого гелия эффект есть, но противоположный по знаку.

Термодинамический анализ также показал, что этот редкий случай открывает новые возможности для поверхностных исследований. Если газ только давит, но сам не растворяется (критерием этого является увеличение поверхностного натяжения), то, измеряя зависимость поверхностного натяжения от давления, можно рассчитать автоадсорбцию чистой жидкости, т.е. определить ее поверхностную плотность. Для проведения подобных исследований ряда жидкостей на границе с гелием в Лаборатории поверхностных явлений ЛГУ была собрана установка высоких давлений. В опытах также варьировалась температура, что позволило определить изменение не только плотности, но и энтропии в поверхностном слое. Полученные результаты [91–93] демонстрируют особое поведение воды. В расчете на поверхностный монослой понижение плотности в неполярных жидкостях (CCl₄, C₆H₆) составило около 3%, для полярных жидкостей (C₆H₅Cl, C₆H₅Br, C₆H₅NO₂) – немного больше (до 6%), а для воды – целых 15%. Но еще больше внимания обращает на себя температурная зависимость поверхностной плотности. Если для других жидкостей плотность поверхностного слоя типично уменьшается с ростом температуры, то для воды она проходит через максимум, но не при 4°C, как для объемной воды, а где-то около 50°C при расчете как на моно-, так и на бимолекулярный поверхностный слой. Вода неоднократно удивляла исследователей своими свойствами. Теперь мы видим – также и поверхностными.

5.2. Анизотропия смачивания

Об этом интересном явлении впервые сообщалось в работе [94]. Если взять прямоугольную резиновую пластинку с полированными поверхностями (чтобы избежать эффекта шероховатости), растянуть ее в одном направлении вдоль поверхностей и поместить на нее каплю жидкости с конечным краевым углом, то в плане капля примет овальную форму, а краевой угол в направлении растяжения будет меньше, чем поперек направления. Это и есть анизотропия смачивания. Объяснение авторов очень простое: растягивая пластинку, мы увеличиваем поверхностное натяжение σ_{SV} в направлении растяжения. Тогда, согласно уравнению Юнга (26), краевой угол и должен быть меньше в направлении растяжения. Все бы хорошо, но, в отличие от механического поверхностного натяжения γ (в общем случае тензора $\hat{\gamma}$), которое входит в уравнение Лапласа, термодинамическое поверхностное натяжение σ в уравнении Юнга является работой, т. е. типичным скаляром, который не может иметь отношения ни к каким направлениям. Для того, кто знаком с дуализмом поверхностного натяжения, одного взгляда на уравнение (26) достаточно, чтобы понять, что оно запрещает любую анизотропию.

Вскоре после указанной публикации один из авторов Л.А. Акопян выступил на постоянно действующем в Ленинграде Всесоюзном семинаре по теории поверхностных явлений, которым я тогда руководил. Сам он работал в Ленинградском филиале НИИ резиновой промышленности (когда-то в том же НИИ работал и его шеф, маститый московский ученый Г.М. Бартнев, специалист по физике и механике полимеров), так что понятно, почему опыты ставились на резине. Доклад вызвал большой интерес, а, главное, зарядил слушателей (и не в последнюю очередь меня самого) головоломкой, на решение которой ушли годы. Классическая теория смачивания, включая уравнение Юнга, подразумевала твердое тело недеформируемым, а резина и эластомеры вообще относятся к другой категории. Очевидно, в этом и было все дело! Но теории смачивания деформируемых тел тогда не существовало, и, фактически, нужно было ее создавать.

В уравнении Юнга только одна величина $\sigma_{LV} = \gamma_{LV}$ относится к флюидным фазам и, следовательно,

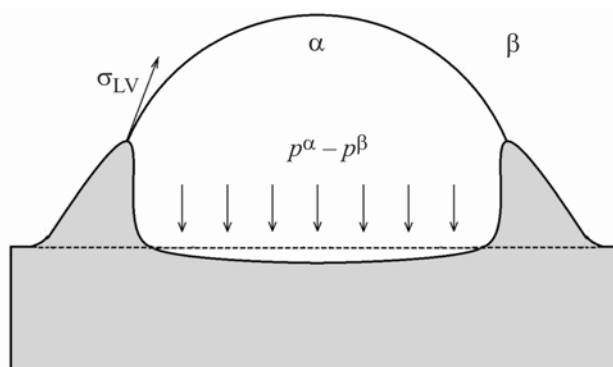


Рис. 6. Деформация твердой подложки под влиянием капли. Пунктиром показана поверхность до деформации.

обладает свойствами механического поверхностного натяжения. В частности, это сила, действующая на единицу длины линии трехфазного контакта капли на поверхности твердого тела. Поскольку эта сила – натяжение (противоположное давлению по знаку), она будет поднимать поверхность, образуя валик вдоль линии трехфазного контакта. Другая сила со стороны капли – капиллярное давление Лапласа, распределенное равномерно по всей поверхности SL и образующее ямку под каплей (рис. 6). Очевидно создание теории смачивания деформируемых тел (естественно, упругих, поскольку речь идет о равновесной теории), нужно было начинать с расчета деформации в рамках механики сплошных сред и теории упругости. Пионером в формулировке такой задачи был Лестер [95]. Он предложил задавать поверхностное натяжение γ_{LV} в виде некоторого напряжения, равномерно размазанного по толщине поверхностного слоя. Такое разумное моделирование было принято и в наших расчетах [53–56]. Был найден весь профиль деформированной плоскости, а высота валика оценена около $7\gamma_{LV}/E$. Едва опубликовав этот материал, я столкнулся с претензией Я.О. Бикермана [96]: дескать, такие оценки давным-давно уже сделаны. Пришлось отбиваться и доказывать, что все другие формулы, включая и формулу Лестера, не годятся для оценки высоты валика [57].

Проделанные расчеты включали и оценку работы деформации, но как ее использовать в теории смачивания? Наконец, пришла спасительная идея [48]: поскольку эта работа связана с образованием

валика вдоль линии трехфазного контакта, включить ее целиком в линейное натяжение. Это делает его на порядки больше, чем обычно, и позволяет заметно влиять на краевой угол, если иметь в виду обобщенное уравнения Юнга (27). Но при чем тут анизотропия, ведь работа остается работой (т. е. скалярной величиной), куда бы ее ни вставить? Наступает момент истины, и я прошу Вас, читатель, быть особенно внимательным. Одноосное растяжение эластомера приводит к ориентации полимерных цепей в направлении растяжения. Если теперь поместить каплю на поверхность эластомера, то разные участки линии трехфазного контакта (вдоль которой поверхностное натяжение капли вызывает дополнительную деформацию подложки) будут по-разному ориентированы по отношению к вытянутым полимерным цепям. На участке, где линия трехфазного контакта перпендикулярна им, деформация (а, следовательно, и работа деформации) будет минимальной, так как она связана с изгибом полимерных цепей (модуль Юнга в этом месте максимальный). На участке же, где линия трехфазного контакта параллельна полимерным цепям, деформация подложки сводится к перемещению цепей как целого (без их изгиба) и происходит значительно легче, а потому сама деформация и ее работа будут максимальными (модуль Юнга на этом участке минимальный). Теперь в отношении эффективного линейного натяжения линии трехфазного контакта мы можем сказать, что оно будет минимальным поперек и максимальным вдоль направления растяжения образца. Тогда обобщенное уравнение Юнга (27) сразу приводит к выводу о том, что краевой угол капли должен быть минимальным в направлении растяжения и максимальным в поперечном направлении. Именно это и наблюдается в эксперименте и называется анизотропией смачивания.

Получается, что на решение головоломки, которую нам задал Л.А. Акопян на семинаре, ушло 6 лет. Но для полноценного открытия этого мало. Нужно еще доказать, что это решение единственное. Приведу такой пример: при растяжении резиновой пластинки могут образоваться микроскопические морщинки в том же направлении, которые при смачивании играют роль канавок. Но ведь известно, что смачивание всегда лучше вдоль, чем поперек канавок. Вот вам и объяснение анизотропии сма-

чивания. Понадобились дополнительные исследования, успешно проведенные на базе Ленинградского филиала НИИ резиновой промышленности [97, 98]. Последней точкой в этой истории можно считать работу [50], посвященную влиянию шероховатости линии трехфазного контакта на краевой угол в условиях деформации. В отличие от шероховатости поверхности шероховатость линии может быть вызвана мозаичностью поверхности, даже если поверхность полирована, как у резиновых пластинок. Деформация поверхности меняет мозаичный рисунок и создает свою анизотропию. Учет этого фактора улучшает согласие теории и эксперимента в работах [97–99]. Таким образом, все вопросы были сняты, и подтверждено, что данное выше объяснение анизотропии смачивания является единственно правильным.

6. МЕХАНОХИМИЯ: НОВЫЕ ЗАКОНЫ И ЯВЛЕНИЯ

Известно, что механическое состояние оказывает влияние на скорость химических реакций, а последние, в свою очередь, могут приводить к изменению механического состояния. Особенно это касается твердотельных химических реакций. Подобные явления изучает механохимия, само название которой говорит о том, что речь идет о соединении механики и химии. Но что и как их соединяет? Существует третья сила, о которой не говорят, но которая, подобно «серому кардиналу», играет здесь главную роль – химическая термодинамика. Именно она позволила соединить тензор химического потенциала и тензор напряжений и создать современную тензорную механохимию [75, 100–102], на которую мы и будем опираться в данном разделе.

6.1. Тензор химического потенциала

Можно удивляться, что Гиббс, будучи не только создателем химической термодинамики, но и новатором в векторном и тензорном исчислении, не ввел понятия тензора химического потенциала. Однако к этому есть объективные причины: химические потенциалы неподвижных компонентов в твердых фазах уже не играют той роли, какую химические потенциалы подвижных компонентов играют в текучих средах. Как бы то ни было, Гиббс, по сути дела, обосновал тензорную приро-

ду химического потенциала, когда вывел условие равновесия растворимого кристалла одновременно с тремя жидкими растворами при трех разных давлениях по главным направлениям [83, 84, формулы (393)–(395)]

$$F + p'V = \mu'_j N_j, \quad (393)$$

$$F + p''V = \mu''_j N_j, \quad (394)$$

$$F + p'''V = \mu'''_j N_j, \quad (395)$$

где F , V и N_j – свободная энергия, объем и число молекул кристалла, p – давление, μ_j – химический потенциал неподвижного (образующего решетку) компонента кристалла, штрихами отмечены три раствора, находящиеся в контакте с кристаллом по трем главным направлениям.

Воспользуемся теперь условиями механического равновесия

$$E_k = -p^{(k)}, \quad (66)$$

где k – номер главного направления тензора напряжений \hat{E} (или число штрихов). Напомним, что тензор напряжений симметричен и всегда может быть приведен к диагональному виду

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix}, \quad (67)$$

где E_k ($k = 1, 2, 3$) – главные значения тензора [все нормальные, сдвиговые напряжения в выражении (67) отсутствуют]. Именно такая ситуация сейчас и рассматривается. Подставим выражение (66) в формулы (393)–(395) и запишем эти три равенства компактно

$$\frac{f^\alpha - E_k^\alpha}{c_j^\alpha} = \mu_{j(k)}^\beta \quad (k = 1, 2, 3), \quad (68)$$

где $f \equiv F/V$ – плотность свободной энергии и $c_j \equiv N_j/V$ – концентрация компонента j . Здесь мы также ввели обозначения фаз: α – твердая фаза, β – жидкий раствор. Теперь в левой части выражения (68) стоят только величины, относящиеся к кристаллу, а в правой – к его растворам. Поскольку в правой части стоят три разных химических потенциала, то, если вводить химический потенциал

твердого тела, то это может быть только тензорный химический потенциал. И вводить его нужно независимым путем, а не из условия равновесия, ибо химический потенциал должен существовать при любых условиях. Поясним, как это делается [75, 100].

Возьмем стандартное определение химического потенциала в термодинамике

$$\mu_j \equiv \left(\frac{dF}{dN_j} \right)_{T,V,N_{i \neq j}}. \quad (69)$$

Если химический потенциал тензор, то термодинамически сопряженная ему величина – масса или число молей – также обязана быть тензором, что представляется в данном случае невозможным (масса – типичный скаляр). Однако в формуле (69) химический потенциал сочетается не с N_j , а с dN_j , и это меняет дело. Кристалл может по-разному расти в разных направлениях, и для характеристики всего процесса в целом можно ввести тензор массового смещения

$$\hat{N}_j \equiv \begin{pmatrix} N_{j(11)} & N_{j(12)} & N_{j(13)} \\ N_{j(21)} & N_{j(22)} & N_{j(23)} \\ N_{j(31)} & N_{j(32)} & N_{j(33)} \end{pmatrix}. \quad (70)$$

Тогда аналог формулы (69) для тензора химического потенциала запишется в виде

$$\mu_{j(st)} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_{j(st)}} \right)_{T,\hat{V},N_{i \neq j}} \quad (s, t = 1, 2, 3), \quad (71)$$

где \hat{V} – объемный тензор смещения, который вводится так же, как тензор массового смещения, но относится к изменению объема. Постоянство этой величины в формуле (71) означает, что после добавления вещества к кристаллу на одной из его границ нужно вернуть ее в прежнее положение, т. е. совершить определенную работу деформации, которая и является мерилем составляющей тензора химического потенциала. Работа будет разной для разных направлений, а если кристалл растет не по нормали к поверхности, а под некоторым углом к ней, то прибавится и деформация сдвига. Вклад неподвижного компонента j в свободную энергию определяется выражением

$$(dF)_{\hat{V}, N_{i,j}} = \hat{\mu}_j : d\hat{N}_j \equiv \sum_{s,t=1}^3 \mu_{j(st)} dN_{j(st)}, \quad (72)$$

где двоеточие обозначает бискалярное произведение тензоров.

Из многих положений, связанных с введением тензора химического потенциала [см., например, формулу (68)], следует фундаментальная закономерность: *анизотропия тензора напряжений в твердом теле влечет за собой анизотропию химического потенциала, придавая последнему тензорный характер.*

6.2. Тензор химического сродства

В термодинамике Гиббса рассматриваются не только фазовые, но и химические равновесия. Условие равновесия химической реакции формулируется следующим образом. Пусть имеет место химическая реакция

$$\sum_i v'_i B'_i = \sum_i v''_i B''_i, \quad (73)$$

где B_i и v_i – символ i -того химического вещества и его стехиометрический коэффициент; штрихом помечены вещества, вступающие в реакцию, а двумя штрихами – продукты реакции (они могут отличаться от исходных веществ также своими номерами). По Гиббсу, условие равновесия реакции (73) записывается как

$$\sum_i v'_i \mu'_i = \sum_i v''_i \mu''_i, \quad (74)$$

т. е. просто в том же уравнении символы веществ заменяются их химическими потенциалами.

Де Донде перенес все члены равенства (74) в левую часть и назвал получившуюся комбинацию химических потенциалов сродством химической реакции A [78, 103]:

$$A \equiv \sum_i (v'_i \mu'_i - v''_i \mu''_i). \quad (75)$$

Знак сродства определяет направление химической реакции. При $A > 0$ идет прямая (слева направо), а при $A < 0$ – обратная реакция (73). Абсолютная величина сродства определяет скорость процесса. При $A = 0$ имеется равновесие химической реакции в соответствии с выражением (74). Таким образом, чем больше абсолютная величина A , тем выше скорость процесса.

Применительно к твердотельным реакциям (именно они важны для механохимии) химические потенциалы следует записывать в тензорном виде, но тогда и сродство становится тензорной величиной. Так возникает понятие тензора химического сродства [43, 75, 100]

$$\hat{A} \equiv \sum_i (v_i \hat{\mu}'_i - v_i \hat{\mu}''_i). \quad (76)$$

Если в реакции участвуют и подвижные компоненты (с шаровым тензором химического потенциала), то для последних запись упрощается. Разделяя неподвижные (символ j) и подвижные (символ i) компоненты, можем записать выражение (76) как

$$\hat{A} \equiv \sum_j (v_j \hat{\mu}'_j - v_j \hat{\mu}''_j) + \hat{1} \sum_i (v_i \mu'_i - v_i \mu''_i), \quad (77)$$

где $\hat{1}$ – единичный тензор, или, в терминах составляющих тензора химического сродства

$$A_{st} \equiv \sum_j (v_j \mu'_{j(st)} - v_j \mu''_{j(st)}) + \delta_{st} \sum_i (v_i \mu'_i - v_i \mu''_i), \quad (78)$$

где δ_{st} – символ Кронекера.

Главная задача механохимии – установление связи между тензором химического сродства и тензором напряжений – решается методами термодинамики. По существу, эта задача является производной по отношению к установлению связи между тензором химического потенциала и тензором напряжений, ибо химическое сродство – всегда лишь некоторая комбинация химических потенциалов. Во многих случаях твердое тело участвует в химических реакциях своей поверхностью, а потому здесь также важна термодинамика поверхностей. Нет сомнения, что новая величина «тензор химического сродства» займет важнейшее положение в кинетике твердотельных реакций.

6.3. Механохимический эффект растворения

Мой друг академик М.М. Шульц был прекрасным физико-химиком. Как-то я спросил у него: «Если согнуть кристаллическую пластинку КСl и опустить в воду, какая из сторон будет быстрее растворяться: выпуклая или вогнутая?». Он сразу оживился: «Только не говорите мне ответ. Я сообщу сам». Такая реакция обычно свидетельствует

ет о простоте вопроса, но здесь она состоит лишь в его понимании. Цепочку возможных ответных рассуждений легко восстановить. При изгибе пластинки ее выпуклая часть растягивается, а вогнутая – сжимается. Эти виды деформации отличаются знаком. Очевидно, быстрее будет растворяться та сторона, где выше химический потенциал. Работа деформации дает вклад в химический потенциал, но по закону Гука (не все знают механику, но закон Гука знают все) работа квадратична по деформации и, значит, не может зависеть от ее знака. В свою очередь, это означает, что обе стороны пластинки будут растворяться с одной и той же скоростью.

Ответ логичный, но неправильный. Опыт показывает, что быстрее растворяется вогнутая сторона, а это уже пахнет открытием, ибо придется менять представления. Первые наблюдения такого рода были сделаны в начале 80-х годов в Одесском университете А.М. Дьяченко и его аспирантом Г.В. Беренштейном, но парадоксальные результаты повисли в воздухе. На одной из конференций А.М. Дьяченко пригласил меня приехать в Одессу, чтобы разобраться на месте. При более тесном знакомстве выяснилось, что у нас есть и другие точки соприкосновения. Как ни удивительно, наше сотрудничество началось с работ по смачиванию на деформируемых поверхностях [104, 105] (эти ссылки дополняют литературу по открытию анизотропии смачивания). Но работы по растворению изогнутой пластинки KCl продолжались. В частности, было установлено, что не только скорость растворения, но и равновесная растворимость для двух сторон пластинки имеет разные значения. Очевидно, в этом деле имелся какой-то неучтенный фактор, и вскоре выяснилось, что им является не что иное, как поверхностное натяжение.

Здесь необходимы уточнения. Во-первых, имея в виду дуализм поверхностного натяжения твердого тела, нужно отметить, что речь идет о механическом (силовом) поверхностном натяжении. Во-вторых, поскольку в равновесии с раствором находится не весь поверхностный слой, а только его монослой, строго говоря, имеется в виду не все поверхностное натяжение (которое является избыточной величиной), а только напряжение, относящееся к поверхностному монослою твердого тела. Фактически, мы здесь отказываемся от ме-

тода гиббсовых избытков и переходим к рассмотрению реальных величин монослоя (хотя разница тут невелика: известно, что вклад монослоя в поверхностное натяжение может достигать 90%). И еще нужно учесть, что для твердого тела механическое поверхностное натяжение γ может иметь любой знак. Термодинамическое поверхностное натяжение σ всегда положительно по условиям устойчивости (доказано Гиббсом). Поскольку для жидкости $\gamma = \sigma$, то для жидкости и γ всегда положительно.

Учет поверхностного натяжения меняет всю картину сложившихся представлений. Прежде всего, это касается механики, точнее классической теории упругости. Ее ахиллесовой пятой является постулат об отсутствии напряжений в теле, не подверженном каким-либо внешним воздействиям. В действительности тело ограниченных размеров может своими собственными молекулярными силами создавать внутренние напряжения у поверхности. Так возникает поверхностное напряжение ζ . Если обратиться теперь к изогнутой пластине, то на одной стороне поверхностное натяжение будет складываться с возникающим напряжением изгиба, а на другой, где напряжение противоположно по знаку, оно будет вычитаться из поверхностного натяжения. Тем самым нарушается симметрия (диктуемая законом Гука) и обнаруживается механохимический эффект знака деформации. Суммарные напряжения, деформации и изменения химических потенциалов будут разными на разных сторонах пластинки, а потому и скорость их растворения будет разной. Конкретно же сказать, какая сторона будет растворяться быстрее, можно будет после того, как установлен знак механического поверхностного натяжения материала пластинки (обычно этот знак неизвестен).

Сформулируем кратко теорию явления. После того, как построены термодинамические основы механохимии [75, 100, 101], сделать это значительно проще, чем в нашей первоначальной публикации [106]. Будем исходить из общего соотношения, связывающего тензор химического потенциала идеально упругого твердого тела (компонент j , для простоты считаем, что тело не содержит подвижных компонентов) с тензорами напряжения и деформации при заданной температуре

$$d\mu_{j(rr)} = v_j \left[\sum_{l,m=1}^3 (E_{lm} - \delta_{lm} E_{rr}) de_{lm} - dE_{rr} \right], \quad (r=1, 2, 3), \quad (79)$$

где диагональная составляющая тензора химического потенциала неподвижного компонента в направлении r $\mu_{j(rr)}$ дана как функция компонент тензоров напряжений E_{lm} и деформации e_{lm} (v_j – молекулярный объем). Уравнение (79) относится к объемной фазе и указывает, что химический потенциал в выбранном направлении зависит от напряжений не только в данном, но во всех других направлениях. Поскольку растворение происходит с поверхности и определяется состоянием поверхностного монослоя твердого тела, нет смысла переходить к поверхностным избыткам (эта операция нивелирует монослой и потому нежелательна). Нужно просто применить уравнение (79) к монослою, а в качестве направления r выбрать нормаль к поверхности ($r=3$, 1 и 2 – направления вдоль поверхности). Тогда E_{33} – нормальное напряжение в окружающей среде (например, атмосферное давление со знаком «минус»), а $\mu_{j(33)}$ – единственная практически важная составляющая химического потенциала, с которой только мы и имеем дело (можно забыть о тензорном характере химического потенциала и воспринимать ее как скаляр). Что касается поверхностного натяжения, то, вместо него, в поверхностном монослое существует реальное, избыточное по отношению к внешней среде, тангенциальное напряжение ζ (для простоты рассматриваем двумерно изотропный случай). Если к поверхности тела прилагаются внешние напряжения, то они складываются с ζ и влияют на растворение, в чем и состоит механохимический эффект.

Рассмотрим растворение изогнутой (в направлении 1) упругой изотропной пластинки. Интегрирование (79) при постоянстве внешнего давления ($dE_{33} = 0$) дает следующее выражение для химического потенциала выпуклой поверхности [100]:

$$\mu_{j(33)} = \mu_{j(33)0} + v_j(1 - \kappa)\zeta e_{11} + v_j \lambda e_{11}^2, \quad (80)$$

где κ и λ – упругие константы, а индекс «0» относится к недеформированному состоянию. В тех же обозначениях для вогнутой поверхности имеем:

$$\mu_{j(33)} = \mu_{j(33)0} - v_j(1 - \kappa)\zeta e_{11} + v_j \lambda e_{11}^2. \quad (81)$$

Из сравнения выражений (80) и (81) видно, что химический потенциал вещества пластинки, а значит, и скорость растворения и растворимость, будут разными для выпуклой и вогнутой сторон, причем эта разница обусловлена исключительно наличием поверхностного напряжения ζ .

Вычитая выражение (81) из уравнения (80), находим

$$\Delta\mu_{j(33)} = 2v_j(1 - \kappa)\zeta e_{11}, \quad (82)$$

где Δ означает разность для выпуклой и вогнутой сторон. Из выражения (82) видно, что преобладание одной из сторон зависит от знака поверхностного напряжения: скорость растворения и растворимость будут выше на выпуклой стороне, если $\zeta > 0$, и на вогнутой, если $\zeta < 0$. В тех случаях, когда на границе твердого тела возникает двойной электрический слой (например, при контакте ионного кристалла с водой), можно ожидать отрицательного поверхностного напряжения, поскольку поверхностный монослой твердого тела будет играть роль одной из обкладок, в которой одноименно заряженные частицы взаимно отталкиваются. Такой результат и был получен для монокристаллических пластинок KCl [106]. Аналогичное исследование было проведено по растворению стекла и кремния в растворах HF и KOH соответственно [107]. Заметим, что выражение (82) не только предсказывает знак, но и позволяет непосредственно оценить величину ζ , поскольку левая часть выражения (82) легко определяется из опытов по растворимости. Разработаны схемы расчетов и при использовании кинетических экспериментов (тогда ζ находится по разности скоростей растворения противоположных сторон изогнутой пластинки) [108]. Таким методом, например, была найдена величина $\zeta = 4.7 \times 10^8$ Па при исследовании растворения изогнутой стеклянной пластинки в 18%-ном растворе HF [109].

6.4. Эффект знака деформации в явлениях коррозии под напряжением

Это открытие [110, 111] родственно описанному выше и было предпринято под его влиянием. В качестве примера можно было провести исследование любой твердотельной поверхностной химической реакции, но мы выбрали коррозию

металлов по двум соображениям. Во-первых, это огромное прикладное значение коррозии и, в частности коррозии под напряжением, связанное с прямыми финансовыми затратами, а самых разных областях человеческой деятельности. Во-вторых, по коррозии под напряжением уже собран значительный научный материал (см., например, [112]) и установлены некоторые закономерности. В частности, определено, что любая деформация металла увеличивает скорость коррозии. С термодинамической точки зрения это очевидно. Еще Гиббс показал, что в условиях постоянства давления химический потенциал твердого тела задается плотностью свободной энергии, а любая деформация ее увеличивает.

В общем случае коррозию можно понимать как постепенное разрушение материала в ходе химических реакций, возникающих при контакте материала с окружающей средой. Типичным примером может служить анодное растворение железа ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$), сопровождаемое восстановлением водорода ($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$). Для такого процесса химическое сродство (точнее, его нормальная составляющая с индексом 33) имеет вид:

$$A_{33} = \mu_{\text{Fe}(33)} - \mu_{\text{Fe}^{2+}} - 2\mu_e, \quad (83)$$

где $\mu_{\text{Fe}(33)}$ – химический потенциал (точнее, его нормальная составляющая) железа в твердом состоянии на поверхности образца, $\mu_{\text{Fe}^{2+}}$ – химический потенциал иона железа в растворе и μ_e – химический потенциал электрона. Величина $\mu_{\text{Fe}^{2+}}$ определяется составом раствора и не зависит от механического состояния твердого образца. Химический же потенциал электрона μ_e , хоть и относится к твердому телу, может регулироваться независимо от состояния решетки (например, путем задания электрического потенциала), так как электроны металла являются подвижным компонентом твердого тела. Таким образом, только химический потенциал $\mu_{\text{Fe}(33)}$ в правой части уравнения (83) испытывает непосредственное влияние деформации образца. Чем выше химический потенциал железа в твердом состоянии, тем больше химическое сродство, а, значит, и скорость перехода железа в раствор. Но химический потенциал, как уже было сказано, при постоянстве внешнего давления определяется плотностью свободной энергии. Отсюда

и следует, что деформация материала всегда приводит к ускорению его коррозии.

Для изогнутой упругой пластинки в коррозионной среде аналогично выражениям (80) и (81) получаем

$$A_{33} = A_{330} \pm v_j(1 - \kappa)\zeta e_{11} + v_j\lambda e_{11}^2, \quad (84)$$

где в двойном знаке плюс соответствует выпуклой, а минус – вогнутой поверхности; все другие обозначения те же, что и в формуле (80).

Выражение (84) приводит к выводу о том, что, благодаря существованию поверхностного напряжения ζ , скорость коррозии различна на выпуклой и вогнутой сторонах пластинки. При $\zeta > 0$ должна быстрее корродировать выпуклая, а при $\zeta < 0$ – вогнутая сторона пластинки. Таким образом, формула (84) предсказывает влияние знака деформации на скорость коррозии материала. Экспериментально это открытие было сделано [110, 111] в стенах Института физической химии и электрохимии РАН. Поясним кратко суть эксперимента.

Для опытов брались пластинки нелегированной стали толщиной 0.1–1 мм и после фиксированного изгиба помещались в 35%-ный водный раствор HCl. Периодически проводилось взвешивание образца для контроля за его массой. Одна из сторон пластинки покрывалась защитным лаком, так что опыты с вогнутой и выпуклой сторонами проводились отдельно. Результат наблюдений при малых временах показан на рис. 7, из которого видно, что коррозия происходит быстрее на вогнутой стороне. Однако со временем положение меняется: эффект знака деформации претерпевает обращение, и более активной становится выпуклая сторона (рис. 8). Объяснение здесь тривиально: разрушение материала в процессе коррозии начинается с коррозионного растрескивания. Оно начинается, естественно, на выпуклой стороне и приводит к увеличению реальной поверхности и идущего от нее потока. Единственный вывод, который отсюда можно сделать, состоит в том, что исследование механохимического эффекта следует проводить при малых временах, когда разрушение материала еще не началось.

После первых публикаций [110, 111] были проведены детальные исследования механохимического эффекта знака деформации в явлениях

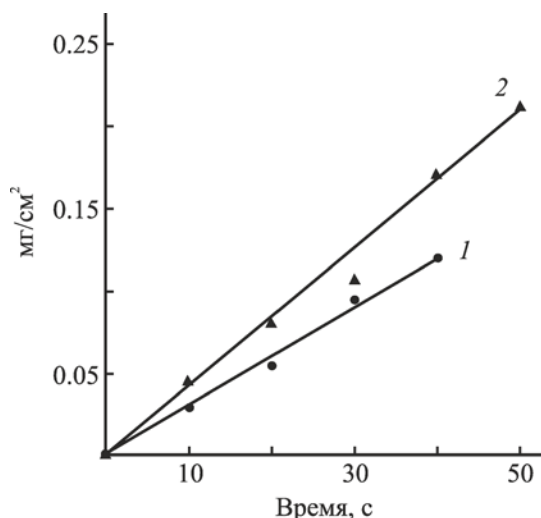


Рис. 7. Зависимость уменьшения массы образца на единицу поверхности от времени для выпуклой (1) и вогнутой (2) сторон изогнутой стальной пластинки в 35%-ном растворе HCl. Наклон линий дает скорость коррозии [110].

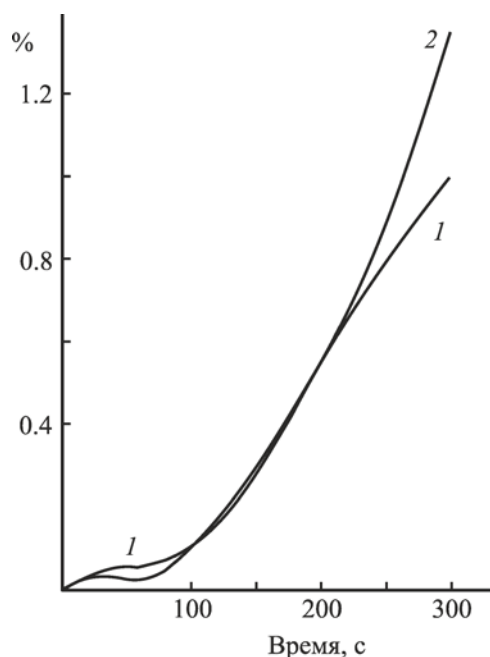


Рис. 8. Обращение эффекта знака деформации. Кривые зависимости уменьшения массы образца на единицу поверхности от времени для вогнутой (1) и выпуклой (2) сторон изогнутой стальной пластинки в 35%-ном растворе HCl [110].

коррозии под напряжением [113–115]. Экспериментальная работа проводилась как описанным выше весовым методом, так и водородным методом, в котором уменьшение массы металла в ходе коррозии определялось по объему выделившегося водорода. Именно этим методом в работе [115] не только был установлен сам механохимический эффект, но и сделана оценка поверхностного напряжения $\zeta = 5 \times 10^4$ МПа для сложнлегированной аустенитной стали по результатам опытов с изогнутой пластинкой в 3 М растворе HCl.

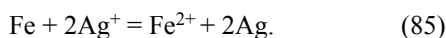
6.5. Механохимические эффекты в окислительно-восстановительных реакциях с участием железа

Наличие механохимического эффекта знака деформации проверялось и в ряде окислительно-восстановительных реакций с участием железа [116]. Особенность этого исследования состояла в том, что масса пластинки не снижалась, а, наоборот, увеличивалась за счет осаждения более тяжелых металлов (меди, серебра, свинца), причем опыты осуществлялись на модернизированной

установке, позволяющей проводить три измерения массы пластинки или раствора в секунду с автоматической регистрацией на компьютере [113, 117]. Нужно также отметить, что использовались разные сорта стали, включая сталь с пониженным содержанием углерода. Последняя вызывает особый интерес по двум причинам. Во-первых, используя сталь вместо железа в угоду требованиям механики в отношении упругости, мы действуем в ущерб химическим требованиям чистоты реактива. Для химии, чем меньше примесей в железе, тем лучше. Во-вторых, сталь с минимальным содержанием углерода уже обнаруживает признаки пластичности, а это уменьшает растрескивание пластинки на выпуклой стороне, которое мешает выявлению механохимического эффекта.

Целью работ являлось исследование эффекта знака деформации в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих на поверхности стальных пластинок при их контакте с водными растворами солей других металлов. Рассмотрим в качестве примера окислительно-восстановительной реакции взаимодействие железа и нитрата се-

ребра. При соприкосновении железа с раствором AgNO_3 происходит реакция



Здесь восстановитель – железо – отдает электроны, и ионы Fe^{2+} , гидратируясь, переходят в раствор. Окислитель – ион серебра – принимает электрон, восстанавливаясь до нулевой валентности:



Обе элементарные реакции протекают в месте соприкосновения железа с раствором, так что электроны непосредственно переходят от железа к ионам серебра.

Как и для любой другой химической реакции, скорость окислительно-восстановительного процесса определяется его химическим средством, которое представляет собой комбинацию химических (электрохимических) потенциалов, соответствующую стехиометрии реакции. Для окислительно-восстановительной реакции (85) химическое средство дается выражением

$$A = \mu_{\text{Fe}} + 2\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Fe}^{2+}} - 2\mu_{\text{Ag}}. \quad (87)$$

Посмотрим, как напряжение в стальных пластинках влияет на химическое средство (87). Очевидно, искусственно создаваемое напряжение может влиять лишь на твердотельную часть системы и не затрагивает ионы, находящиеся в растворе. Таких членов в правой части выражения (87) два: μ_{Fe} и $-2\mu_{\text{Ag}}$, но на начальном этапе процесса влияние второго ничтожно. При контакте металла с водой образуется двойной электрический слой: ионы железа частично переходят в раствор, а остающиеся у поверхности со стороны твердой фазы избыточные электроны создают (ввиду их взаимного отталкивания) отрицательное напряжение (положительное двумерное давление) в поверхностном монослое и отрицательный вклад в поверхностное натяжение твердого тела. Это ведет к росту химического потенциала μ_{Fe} и химического средства (87). При изгибе пластинки на сжатой (вогнутой) стороне отрицательное поверхностное напряжение усиливается, а химическое средство (87) возрастает еще больше. Для растянутой (выпуклой) стороны ситуация обратная, а это значит, что скорость перехода железа в раствор должна

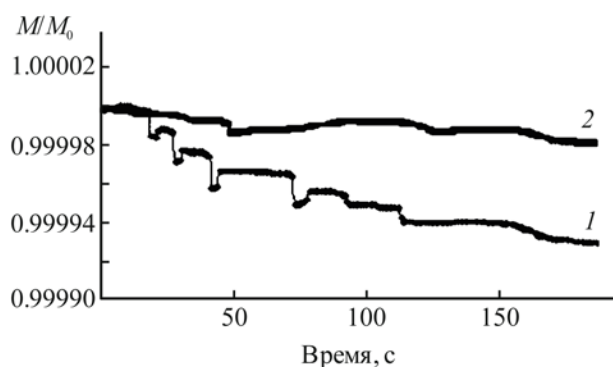


Рис. 9. Зависимость относительной массы M/M_0 10%-ного раствора AgNO_3 от времени t при осаждении серебра на вогнутой (1) и выпуклой (2) сторонах изогнутых пластинок малоуглеродистой стали [116].

быть на вогнутой стороне пластинки выше, чем на выпуклой.

Результат опыта с серебром, показанный на рис. 9, полностью подтверждает это предсказание. В опыте определялось изменение относительной массы раствора M/M_0 (M_0 – начальное значение массы раствора M), которая уменьшается в ходе эксперимента. Исследование проводилось с пластинками стали с пониженным содержанием углерода, что помогло избежать растрескивания выпуклой стороны пластинки и выявить механохимический эффект в чистом виде.

6.6. Механохимический эффект знака деформации в явлениях смачивания

Все описанные выше открытия, связанные с эффектом знака деформации, получили свое объяснение благодаря существованию механического поверхностного натяжения γ . Если мы теперь обратимся к явлению смачивания и уравнениям (26) и (27), где γ нет и в помине, то возникает вопрос: существует ли механохимический эффект знака деформации в явлениях смачивания? Исследования в этом направлении были начаты в работе [105] со смачивания монокристаллических пластинок кремния каплями воды. Статистическим анализом было обнаружено повышение краевого угла на 1° на выпуклой стороне изогнутой пластинки, но эффект знака деформации не изучался. При этом использовались довольно крупные капли (размером 1–2 мм), в какой-то мере уже искаженные грави-

Таблица 1. Значения краевых углов

Материал пластинки	Молярность раствора KCl	Наблюдаемый краевой угол θ , град		
		на выпуклой стороне	на вогнутой стороне	в отсутствие деформации
Оптическое стекло К-8	10^{-4}	18±0.60	13±0.53	15±0.32
	10^{-3}	22±1.10	15±0.92	16±0.61
	10^{-2}	33±1.70	30±0.82	31±1.12
Покровное стекло для микроскопии	10^{-4}	15±1.36	11±0.66	13±1.05
	10^{-3}	16±1.12	12±1.08	15±0.64
	10^{-2}	20±1.09	16±1.39	18±0.71

тационным полем. Полное исследование механохимического эффекта знака деформации в явлениях смачивания было проведено в работе [118], которую и следует считать публикацией открытия. Смачивание наблюдалось при нанесении небольших (не более 0.7 мм) пузырьков на поверхность изогнутых стеклянных пластинок, помещенных в водный раствор KCl. Использовались образцы стекол двух типов: оптического стекла К-8 и покровного стекла для микроскопии. Замена же чистой воды на раствор электролита производилась для повышения точности измерений. Дело в том, что между пузырьком и твердой поверхностью образуется пленка, ширина которой для чистой воды максимальна, а для раствора электролита уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Полученные значения краевых углов представлены в табл. 1. Они четко фиксируют наличие механохимического эффекта знака деформации в явлениях смачивания: на выпуклой поверхности краевой угол всегда больше, а на вогнутой – меньше, чем на недеформированной поверхности.

Для объяснения описанного явления в работе [118] была сформулирована следующая теория. Известна классическая формула Дюпре, которая определяет работу адгезии (точнее, работу разъединения) соприкасающихся фаз как

$$W = \sigma^{SV} + \sigma^{LV} - \sigma^{SL}, \quad (88)$$

где, как и в уравнении Юнга (26), σ – термодинамическое поверхностное натяжение, двойные индексы символизируют типы поверхностей. В сочетании с выражением (26) формула (88) дает

$$W = \sigma(1 + \cos\theta), \quad (89)$$

где $\sigma \equiv \sigma^{LV}$ – обычное поверхностное натяжение жидкости. Последнее всегда известно, а потому формула (89) однозначно связывает работу адгезии с краевым углом.

Поговорим теперь о работе адгезии. Очевидно, она тем выше, чем больше двумерная плотность числа молекул в монослое твердого тела. При растяжении поверхностного монослоя двумерная плотность молекул в направлении растяжения падает, но во взаимно перпендикулярном направлении растет. Однако, согласно коэффициенту Пуассона, этот рост лишь частично компенсирует падение плотности в направлении растяжения. В результате двумерная плотность числа молекул в поверхностном монослое падает при растяжении, а, следовательно, снижается и работа адгезии W . Аналогичные рассуждения для двумерного сжатия монослоя приводят к противоположному результату: при сжатии поверхностного монослоя работа адгезии возрастает. Обращаясь теперь к формуле (89), можем заключить, что при одноосном растяжении поверхности твердого тела $\cos\theta$ уменьшается, а краевой угол θ увеличивается. Соответственно, при одноосном сжатии $\cos\theta$ растет, а краевой угол θ снижается. При изгибе твердой пластинки ее выпуклая сторона испытывает растяжение, а вогнутая – сжатие. Тогда мы можем сказать, что краевой угол на выпуклой стороне пластинки должен быть больше, а на вогнутой – меньше, чем на недеформированной поверхности. Иными словами, смачиваемость твердого тела на вогнутой стороне пластинки лучше, чем на выпуклой. Данные табл. 1 полностью соответствуют этому заключению.

7. ДРУГИЕ НОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

7.1. Сильная зависимость краевого угла от давления в жидкости

Наряду с температурой давление является одним из основных параметров состояния жидкостей, но интерес к температурной зависимости неизмеримо больше, чем к зависимости от давления. Это связано с тем, что жидкости уже обладают довольно высоким (порядка 10^4 ат) внутренним давлением, а потому применение обычных давлений (порядка нескольких атмосфер) в них (включая и поверхностные слои) ничего не меняет. Иными словами, зависимость от давления какого-то свойства жидкости неинтересна, потому что ничтожна. А теперь позвольте процитировать работу [119]: «Открытие здесь больших эффектов было бы сенсацией, но именно об этом и сообщается в данной работе, посвященной изучению краевого угла пузырька в жидкости при его прилипанию к стенке сосуда. Как обнаружилось, изменение давления жидкости в пределах от одной до двух атмосфер смещает краевой угол на величины, далеко выходящие за пределы погрешностей». Для иллюстрации приведем рис. 10 из последующей публикации [120], где фиксируется изменение на $15\text{--}20^\circ$ краевого угла воды на поверхностях кремния при повышении давления воды на 1 ат.

Для объяснения этого эффекта понадобятся два термодинамических соотношения: уравнение Юнга и уравнения адсорбции Гиббса. В условиях опыта все величины в уравнении (27), кроме σ_{SV} и $\cos\theta$, являются почти постоянными, так что изменение $\cos\theta$ можно определить по изменению σ_{SV} . Как уже отмечалось, при посадке пузырька на твердую поверхность внутри жидкости на границе SV остается тонкая пленка жидкости (в нашем случае воды). Никто не запрещал рассматривать ее как адсорбционную пленку воды на поверхности SV, к которой можно применить уравнения адсорбции Гиббса. Обращаясь к формуле (47) и считая твердое тело недеформируемым, приходим к соотношению

$$d\sigma_{SV} \approx -\Gamma d\mu, \quad (90)$$

где Γ и μ – адсорбция и химический потенциал воды. При постоянстве температуры уравнение

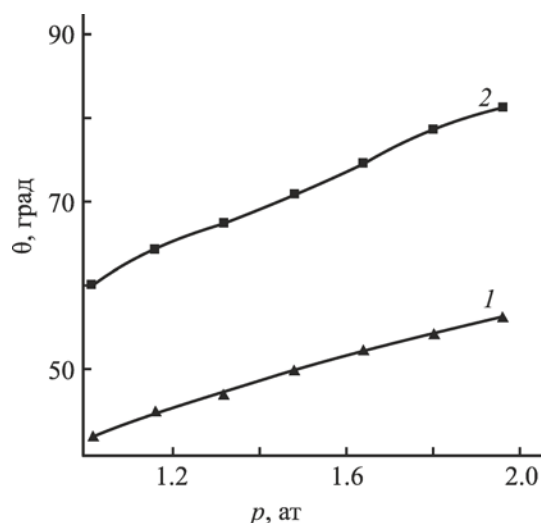


Рис. 10. Зависимость краевого угла θ от давления воды p для пузырька на полированной поверхности чистого кремния (1) и на ней же после небольшой гидрофобизации (2) [120].

Гиббса–Дюгема для однокомпонентной жидкости дает

$$dp = \rho d\mu, \quad (91)$$

где ρ – плотность жидкости. Ввиду малой сжимаемости жидкости вдали от критической точки величину ρ можно считать практически постоянной, а величины dp и $d\mu$ – пропорциональными друг другу согласно формуле (91). После подстановки выражения (91) в уравнение (90) получаем

$$d\sigma_{SV} \approx -\tau dp, \quad (92)$$

где τ – толщина смачивающей пленки ввиду соотношения $\tau \approx \Gamma/\rho$. Из выражения (92) видно, что с повышением давления в жидкости термодинамическое поверхностное натяжение твердого тела снижается. Соответственно, уравнению Юнга уменьшается косинус краевого угла, а сам угол увеличивается, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, уравнение (92) уже дает качественное объяснение полученным данным.

7.2. Температурный пиннинг сидячего пузырька

«Пиннинг» (в пер. с англ. «пришпиливание») – сравнительно новый термин коллоидной науки, от-

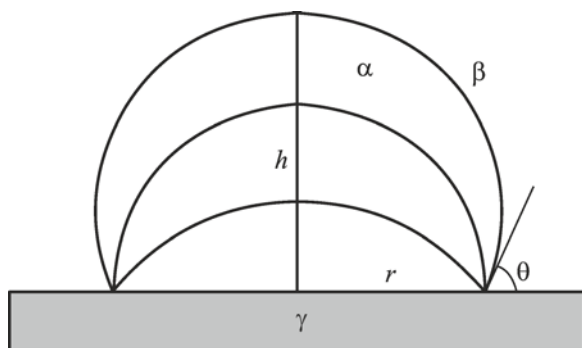


Рис. 11. Пиннинг сидячего пузырька: h и r – высота пузырька и радиус его основания, θ – краевой угол. Обозначение фаз: α – газ, β – жидкость, γ – твердое тело.

носящийся к внезапной остановке линии трехфазного контакта при растекании капли или распространении пузырька вдоль поверхности твердого тела, на котором они находятся. Природа пиннинга еще не окончательно ясна. Может быть, она связана с рельефом подложки (шероховатостью или мозаичностью поверхности), но это требует специального исследования. Для макроскопического, но малого (размером меньше 1 мм, если речь идет о пузырьке в воде) сидячего пузырька влиянием гравитационного поля на его форму можно пренебречь и считать его сферическим сегментом. Тогда геометрия задает краевой угол θ в виде:

$$\theta = 2 \arctg \frac{r}{h}, \quad (93)$$

где r – радиус линии трехфазного контакта пузырька и h – его высота (рис. 11). В процессе роста пузырька все величины, стоящие в формуле (93), плавно изменяются. Если же r становится постоянным (что и есть проявление пиннинга), то видимый радиус линии трехфазного контакта газ–жидкость–твердое тело на какое-то время перестает быть параметром состояния. Линия застывает на месте, тогда как другие параметры пузырька продолжают меняться вместе с его объемом. При этом краевой угол уменьшается с увеличением размера пузырька (рис. 11).

Для изучения пиннинга в пузырях размер пузырька увеличивается искусственно путем накачивания в него газа через микрошприц [121]. Мы же использовали безконтактную методику, связан-

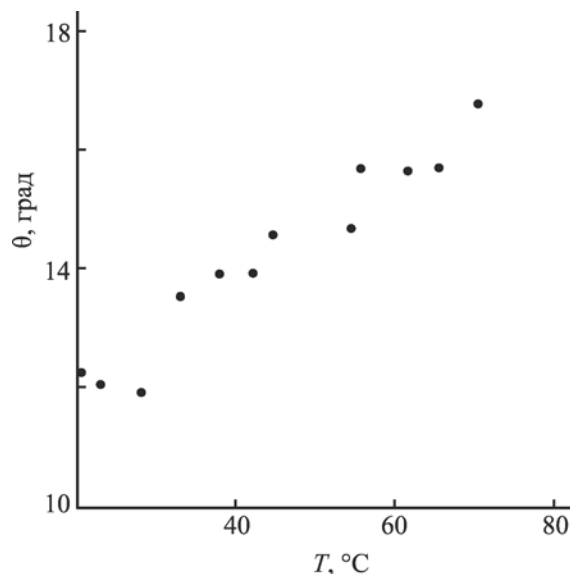


Рис. 12. Температурная зависимость краевого угла сидячего пузырька на гидрофильной поверхности кварца [123].

ную с повышением температуры, когда пузырек раздувается сам собой. Явление, которое тут наблюдалось, мы назвали температурным пиннингом [122]. С температурным пиннингом мы также столкнулись в работе [123], хотя она выполнялась с несколько другой целью – экспериментальной проверки температурной зависимости краевого угла, предсказанной в публикации [124]. В частности, там было показано, что на гидрофильной поверхности краевой угол должен увеличиваться с ростом температуры, а на гидрофобной поверхности, наоборот, уменьшаться. На рис. 12 в качестве примера приведена температурная зависимость краевого угла пузырька θ на границе кварц–вода. Диапазон краевого угла таков, что сразу видна гидрофильность поверхности, а для такого типа поверхностей работа [124] предсказывает рост краевого угла с температурой. Действительно, большинство точек на графике соответствует этому критерию. Однако первые три точки демонстрируют противоположную зависимость, что вызывает вопросы. Они снимаются, когда мы посмотрим на рис. 13 – результат параллельного измерения радиуса линии трехфазного контакта в той же системе. Видно, что как раз первые три точки соответствуют температурному пиннингу, который в теории не предусматривался (поверхность считалась идеально гладкой).

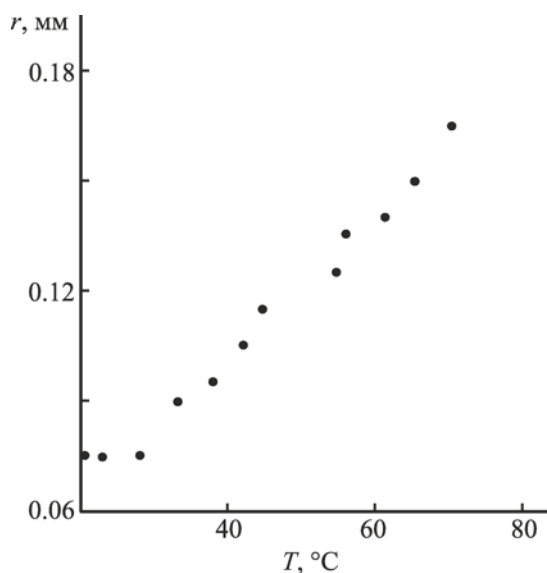


Рис. 13. Температурная зависимость радиуса r основания сидячего пузырька на гидрофильной поверхности кварца. Первые точки кривой демонстрируют температурный пиннинг [123].

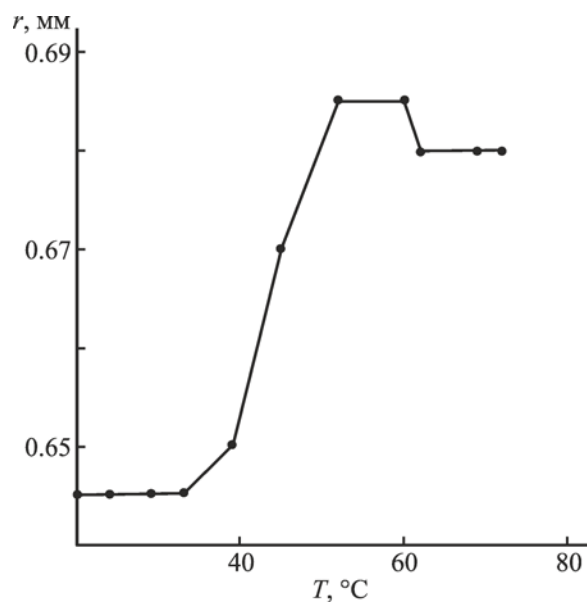


Рис. 14. Температурная зависимость радиуса основания сидячего пузырька на гидрофобной поверхности с начальным углом 95° . Три горизонтальных участка – температурный пиннинг [122].

В заключение приведем пример с гидрофобной поверхностью, на которой начальный краевой угол воды составлял 95° (рис. 14). Соединив экспериментальные точки линией, чтобы лучше видеть горизонтальные участки, мы обнаруживаем их в тройном числе. Таким образом, подытоживая наши данные, можно заключить, что температурный пиннинг встречается весьма часто и находит себе разнообразные проявления.

8. J-ПОТЕНЦИАЛ – МОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Как известно, в термодинамике среди важнейших величин различают характеристические функции и термодинамические потенциалы. Для первых пишутся фундаментальные уравнения, с помощью которых можно построить всю равновесную термодинамику и найти все термодинамические величины путем дифференцирования характеристических функций. Что же касается термодинамических потенциалов, то при определенных условиях (при постоянстве своих характеристических переменных) их изменение дает работу процесса. Термодинамика существовала как наука и до Гиббса, но была термодинамикой циклов, тогда как гиббсовская термодинамика

есть термодинамика потенциалов. Работать с ней нужно следующим образом: посмотреть, при каких условиях совершается процесс, подобрать соответствующие характеристические переменные и делать вычисления с помощью их термодинамического потенциала. Уже отсюда следует, что термодинамических потенциалов должно быть несколько. Чем их больше, тем термодинамика лучше развита.

8.1. Термодинамические потенциалы для закрытых систем

Каждый термодинамический потенциал является характеристической функцией, но не наоборот. Скажем, энтропия – характеристическая функция, но отнюдь не термодинамический потенциал (она даже не имеет размерность энергии). Все термодинамические потенциалы – производные от внутренней энергии. Она является главным термодинамическим потенциалом U , для которого равновесное фундаментальное уравнение записывается как совместная формулировка первого и второго начал [125]:

$$\delta U = T\delta S + \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{u}) dA + \delta W, \quad (94)$$

где S – энтропия системы, T – абсолютная температура, \mathbf{P} – локальный вектор внешней силы, приложенной к единице внешней поверхности системы (такая сила называется напряжением), \mathbf{u} – локальный вектор смещения поверхности (точка означает скалярное произведение этих двух векторов, что дает элементарную работу смещения единичной поверхности), A – площадь поверхности и (A) – символ самой замкнутой поверхности системы, по которой производится интегрирование. Второе слагаемое в правой части (94) отражает механическую работу внешних контактных сил. Если система окружена однородной внешней средой (например, атмосферой) с давлением p (давление и напряжение всегда противоположны по знаку), то оно сводится к известному выражению $-pdV$, где V – объем системы. Третье слагаемое δW отражает любую другую работу. Таким образом, все выражение (94) передает смысл первого начала термодинамики, который состоит в том, что увеличение энергии системы достигается поступлением тепла и совершением работы над системой внешними телами. Из выражения (94) вытекает условие (N_i – число молекул компонента i в системе) [125]

$$\delta U = \delta W \quad (\delta S = 0, \delta \mathbf{u} = 0, \delta N_i = 0), \quad (95)$$

которое свидетельствует о том, что внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом при условии, что энтропия, границы системы и количества всех компонентов фиксированы. А что будет, если эти условия не выполняются? Будет ли при этом меняться энергия? Конечно, будет и останется важной характеристикой вещества, но при этом она уже не будет отражать работу процесса и в этом отношении утратит свое определяющее значение. Не всегда важна энергия, но всегда важна работа.

Напомним вкратце другие термодинамические потенциалы для закрытых систем. Свободная энергия F (когда-то свободная энергия Гельмгольца, но имя давно уже выпало из названия) определяется как

$$F \equiv U - TS, \quad (96)$$

где слагаемое TS квалифицируется как связанная энергия.

Из выражений (94) и (96) приходим к уравнению

$$\delta F = -S\delta T + \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{u}) dA + \delta W, \quad (97)$$

и условию

$$\delta F = \delta W \quad (\delta T = 0, \delta \mathbf{u} = 0, \delta N_i = 0), \quad (98)$$

откуда следует, что свободная энергия является термодинамическим потенциалом при постоянстве температуры, границ системы и количества всех компонентов. Как термодинамический потенциал свободная энергия более практична по сравнению с энергией, поскольку с изотермическими процессами легче и чаще приходится иметь дело, чем с адиабатическими.

Переходим к энергии Гиббса. На заре моих занятий термодинамикой она называлась «термодинамическим потенциалом Гиббса» [69] или «свободной энергией Гиббса» и определялась для однородных флюидных систем как

$$G \equiv F + pV \equiv U - TS + pV. \quad (99)$$

Теперь, обращаясь к случаю произвольной системы, можем определить энергию Гиббса, как [125]

$$G \equiv U - TS - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA. \quad (100)$$

Из выражений (97) и (100) находим

$$\delta G \equiv -S\delta T - \oint_{(A)} (\delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA + \delta W, \quad (101)$$

откуда следует условие

$$\delta G = \delta W \quad (\delta T = 0, \delta \mathbf{P} = 0, \delta N_i = 0) \quad (102)$$

характеризующее энергию Гиббса как термодинамический потенциал при постоянстве температуры, всех внешних сил, приложенных к системе, и количества всех компонентов. Если единственной внешней силой является атмосферное давление, то при его постоянстве (в пределах лабораторного опыта) и заданной температуре энергия Гиббса в форме (99) оказывается единственно подходящей для расчета работы. Это наиболее популярный термодинамический потенциал.

Осталась энтальпия H , широко известная как тепловая функция. Однако, как было показано в работе [125], и она может играть роль термодинамического потенциала. Для флюидных систем энтальпия определяется как

$$H \equiv U + pV. \quad (103)$$

По аналогии с выражением (100) можно определить энтальпию для тела любой природы и с произвольным распределением внешних сил на нем как

$$H \equiv U - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA. \quad (104)$$

Варьируя выражение (104) и подставляя туда уравнение (94), находим соотношение

$$\delta H \equiv T\delta S - \oint_{(A)} (\delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA + \delta W, \quad (105)$$

из которого следует условие (напоминаем, что речь идет о закрытой системе).

$$\delta H = \delta W \quad (\delta S = 0, \delta \mathbf{P} = 0, \delta N_i = 0). \quad (106)$$

Условие свидетельствует, что энтальпия действительно может быть термодинамическим потенциалом, когда энтропия, все внешние силы и количества всех компонентов закреплены.

8.2. Открытые системы. Большой термодинамический потенциал

В открытых системах появляется еще один вид работы – перенос вещества из окружающей среды в рассматриваемую систему и обратно, что, очевидно, сказывается на внутренней энергии системы. Помимо этого, благодаря обмену веществом появляется механизм воздействия на химические потенциалы и создания состояний с фиксированными химическими потенциалами. Однако такому воздействию доступны лишь флюидные системы, в которых свободная миграция молекул обеспечивает выравнивание химических потенциалов. Для открытой флюидной системы равенство (94) принимает следующий вид:

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_i \mu_i \delta N_i + \delta W, \quad (107)$$

где μ_i – химический потенциал компонента i . Мы по-прежнему видим, что условие (95) (со смягчением постоянства \mathbf{u} на постоянство объема V) выполняется, и внутренняя энергия может быть термодинамическим потенциалом лишь для закрытой системы.

Все четыре описанных термодинамических потенциала имеются в работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ» (1876 г.) [83, 84]. Чтобы перейти к пятому, нужно вспомнить, что после этой работы Гиббс занялся статистической механикой, где также рассматривались закрытые и открытые системы. Последним соответствует термодинамический потенциал

$$\Omega \equiv U - TS - \sum_i \mu_i N_i \equiv F - \sum_i \mu_i N_i. \quad (108)$$

Поскольку эта функция непосредственно связана с большим каноническим распределением Гиббса, я когда-то стал называть ее «большим» (grand) термодинамическим потенциалом, хотя раньше такого названия не встречал. Возможно, кто-то все-таки это сделал раньше, но какое это имеет значение? Ведь придумать новое название (боюсь, что «энергия Гиббса» – тоже мое изобретение) – это не значит сделать открытие. Важно, что термин прижился (по крайней мере, в Петербургской термодинамической школе).

Варьируя выражение (108) и подставляя туда равенство (107), приходим к выражению

$$\delta \Omega = -S\delta T - p\delta V - \sum_i N_i \delta \mu_i + \delta W. \quad (109)$$

Из выражения (109) следует условие

$$\delta \Omega = \delta W \quad (\delta T = 0, \delta V = 0, \delta \mu_i = 0), \quad (110)$$

показывающее, что большой термодинамический потенциал пригоден для вычисления работы при постоянстве температуры, объема и химических потенциалов компонентов системы. При введении большого термодинамического потенциала предполагалось, что будут фиксированы все химические потенциалы, но возможен и более тонкий подход. Так, может оказаться, что часть компонентов системы находится в твердом состоянии, и для них закрепление химических потенциалов невозможно, тогда как другая часть компонентов свободно мигрирует в системе, и их химические потенциалы могут контролироваться. Для таких случаев вводятся так называемые «гибридные» термодинамические потенциалы, не имеющие специальных названий, но исправно работающие (см. ниже).

Все пять указанных термодинамических потенциалов являются одновременно и характеристическими функциями тех самых переменных, при закреплении которых они дают работу процесса. Их полные дифференциалы (запишем их для флюидных систем и в отсутствие других внешних сил, кроме давления) образуют систему фундаментальных уравнений

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (111)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (112)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (113)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (114)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (115)$$

Интегрирование фундаментальных уравнений (111)–(115) при заданном физическом состоянии системы, дает явные выражения для самих термодинамических потенциалов (интегральные фундаментальные уравнения)

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i, \quad (116)$$

$$F = -pV + \sum_i \mu_i N_i, \quad (117)$$

$$G = \sum_i \mu_i N_i, \quad (118)$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i N_i, \quad (119)$$

$$\Omega = -pV. \quad (120)$$

Приведенные выше фундаментальные уравнения соответствуют принципу равновесия Гиббса, сформулированному как принцип максимума энтропии или минимума термодинамических потенциалов. Для флюидных систем это выражается набором эквивалентных условий [125]:

$$(dU)_{S,V,N_i} = 0, \quad (121)$$

$$(dF)_{T,V,N_i} = 0, \quad (122)$$

$$(dG)_{T,p,N_i} = 0, \quad (123)$$

$$(dH)_{S,p,N_i} = 0, \quad (124)$$

$$(d\Omega)_{T,V,\mu_i} = 0. \quad (125)$$

В терминах энергии и свободной энергии принцип равновесия применим и к твердым телам при условии, что постоянство объема заменяется неизменностью границ системы во всех направлениях.

8.3. Модифицированные (гибридные) термодинамические потенциалы

Теперь посмотрим на простейшие выражения пяти известных термодинамических потенциалов (116)–(120) и заметим, что введение каждого термодинамического потенциала связано с удалением одного или нескольких слагаемых в выражении для энергии (116). Если слагаемые однотипны (например, слагаемые с химическими потенциалами), а удаляется только часть из них, то образуются модифицированные (гибридные) термодинамические потенциалы. Особенно они характерны для твердого тела [73], где всегда имеются неподвижные компоненты (образующие решетку), но могут присутствовать и подвижные компоненты (индексы j и i соответственно). Например, выражение для свободной энергии изотропного (чтобы не иметь дело с тензорными выражениями) аморфного (с беспорядочной решеткой) твердого тела имеет вид

$$F = -pV + \sum_j \mu_j N_j + \sum_i \mu_i N_i. \quad (126)$$

Введем новый термодинамический потенциал по схеме

$$\tilde{F} \equiv F - \sum_i \mu_i N_i = -pV + \sum_j \mu_j N_j \equiv \Omega + \sum_j \mu_j N_j \equiv \tilde{\Omega}. \quad (127)$$

Модифицированная свободная энергия \tilde{F} является гибридным термодинамическим потенциалом, который обладает свойствами свободной энергии по отношению к неподвижным компонентам твердого тела и свойствами большого термодинамического потенциала по отношению к подвижным компонентам. Эту функцию можно также называть модифицированным большим термодинамическим потенциалом и обозначать $\tilde{\Omega}$, как показано в формуле (127).

8.4. Определение J -потенциала

Поговорив о существующих пяти термодинамических потенциалах и их модификациях, мы

тем самым определили фон, на котором состоялось открытие шестого [126, 127]. Все приведенные выше соотношения относятся к гомогенной (однофазной) флюидной системе. Опускаясь в ряду выражений (116)–(120), мы приходим к выражению (120) для большого термодинамического потенциала всего лишь с одним слагаемым $-pV$. Казалось бы, дальше ехать некуда. Ведь если мы определим некий термодинамический J -потенциал по формуле

$$J \equiv \Omega + pV, \quad (128)$$

то получим нуль. Но ведь это только для гомогенных систем! Вот здесь и пришла пора менять сложившиеся представления. Нигде не оговаривалось, но всегда подразумевалось, что любой термодинамический потенциал должен быть применим к гомогенным системам. J -потенциал этому условию не удовлетворяет, но, если он будет хорош для гетерогенных систем, то почему его не использовать? В термодинамике поверхностей вообще не бывает гомогенных систем, ибо там, где есть поверхности, должно быть не менее двух фаз. Можно сказать поэтому, что J -потенциал как бы специально создан для коллоидной науки.

Определение (128) применимо к флюидным капиллярным системам, для которых фундаментальное уравнение для большого термодинамического потенциала имеет следующий вид:

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - pdV + \sum_s \gamma^s dA^s + \sum_t \tau^t dL^t, \quad (129)$$

где $\gamma^s = \sigma^s$ – поверхностное натяжение для поверхности с площадью A^s и $\tau^t = \kappa^t$ – линейное натяжение для линии длиной L^t (s и t – порядковые номера). Дифференцируя (128) с подстановкой (129), получаем фундаментальное уравнение для J -потенциала

$$dJ = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i + Vdp + \sum_s \gamma^s dA^s + \sum_t \tau^t dL^t, \quad (130)$$

где, напомним, p – внешнее давление для рассматриваемой системы. Знатоки термодинамики скажут, что первые три члена в правой части выражения (130) должны взаимно уничтожаться по уравнению Гиббса–Дюгема, но это верно только в случае, когда все поверхности плоские и давление везде одинаково. В этом случае или же при посто-

янности температуры, внешнего давления и химических потенциалов уравнение (130) упрощается к форме

$$dJ = \sum_s \gamma^s dA^s + \sum_t \tau^t dL^t, \quad (131)$$

что очень удобно для термодинамики поверхностей. Интегрирование уравнения (131) при постоянстве интенсивных параметров дает интегральное фундаментальное уравнение для J -потенциала

$$dJ = \sum_s \gamma^s A^s + \sum_t \tau^t L^t, \quad (132)$$

сам вид которого подтверждает значение J -потенциала для коллоидной науки.

Чтобы сформулировать принцип равновесия в терминах J -потенциала, представим, что вся гетерогенная система в целом окружена однородной средой с давлением p , которое, таким образом, является внешним давлением для нашей системы. Тогда для большого термодинамического потенциала принцип равновесия формулируется в виде (125), откуда с учетом выражения (128) находим

$$(dJ)_{T,p,\mu_i} = 0. \quad (133)$$

Это и есть принцип равновесия для J -потенциала во флюидной системе. В частности, при наличии плоских поверхностей подстановка уравнения (131) в выражение (133) дает

$$\sum_s \gamma^s dA^s + \sum_t \tau^t dL^t = 0 \quad (134)$$

для всех поверхностей и линий, не пересекающих границу системы.

Приведенные соотношения относились к флюидным системам. В самом же общем случае, включая и твердые тела, J -потенциал можно определить следующим образом:

$$J \equiv \Omega - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA, \quad (135)$$

где \mathbf{P} – внешняя сила на единицу площади A поверхности системы (A) как функция положения на поверхности, \mathbf{u} – локальный вектор смещения поверхности; интегрирование производится по всей

замкнутой поверхности системы. Заметим, что натяжения поверхностей и линий, пересекающих границу системы, сами становятся внешними силами, но во избежание недоразумений (вплоть до обращения J -потенциала в нуль даже для гетерогенных систем) лучше с самого начала условиться, что такие силы в величину \mathbf{P} не входят, хотя в ряде специальных задач возможен и другой подход. Наличие внешних сил приводит к формированию поля тензора напряжений $\hat{E}(x, y, z)$ внутри системы. Математически оба формализма связаны соотношением

$$\oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA = \iiint_{(V)} (\hat{E} : \hat{e}) dx dy dz, \quad (136)$$

где \hat{e} – тензор деформации, а двоеточие означает бискалярное произведение тензоров.

В случае твердого тела с одним неподвижным (индекс j) и подвижными (индекс i) компонентами выражение для большого термодинамического потенциала Ω в равенстве (135) можно записать как [128]

$$\Omega \equiv F - \sum_i \mu_i N_i - \mu_j^\beta N_j = F - \sum_i \mu_i N_i - \mu_{j(nm)}^\alpha N_j, \quad (137)$$

где индекс α относится к твердой фазе, а β – к реальной или воображаемой флюидной фазе, находящейся в равновесии с фазой α . Величина μ_j^β является химическим потенциалом компонента j в растворе, тогда как величина $\mu_{j(nm)}^\alpha$ представляет собой нормальную к поверхности составляющую тензора химического потенциала компонента j в твердой фазе. Эти два химических потенциала связаны условием равновесия Гиббса для плоской границы макроскопического твердого тела с жидкостью

$$\mu_{j(nm)}^\alpha = \mu_j^\beta. \quad (138)$$

Напомним, что, как было показано в работе [89], в соответствии с формулой (65) равенство (138) действует и для наночастиц, если его левая часть относится к поверхностному монослою частицы. Принцип равновесия для J -потенциала (135) записывается в виде

$$(\delta J)_{T, P, \mu_i, \mu_{j(nm)}} = 0. \quad (139)$$

Существенной чертой определения (137), а, следовательно, и определения J -потенциала (135), является привязка к определенной поверхности, через которую твердое тело может растворяться или испаряться. Если тело находится в анизотропном состоянии и имеет несколько поверхностей разной ориентации (а, возможно, и разной природы), то и определений Ω будет несколько, а, следовательно, J -потенциал (135) будет определяться неоднозначно. Это неудобство можно обойти путем введения гибридного J -потенциала.

8.5. Гибридный J -потенциал

Гибридный J -потенциал (обозначим его \tilde{J}) можно определить как

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA, \quad (140)$$

где $\tilde{\Omega}$ – гибридная функция (127), которая играет роль большого термодинамического потенциала только в отношении подвижных компонентов, а в отношении неподвижных компонентов твердого тела выступает в роли свободной энергии. Соответственно в качестве переменных выступают составляющие массового тензора смещения неподвижного компонента \hat{N}_j [43], а не тензора химического потенциала $\hat{\mu}_j$. В сравнении с выражением (139) принцип равновесия формулируется для гибридного J -потенциала следующим образом:

$$(\delta \tilde{J})_{T, P, \mu_i, \hat{N}_j} = 0. \quad (141)$$

Фундаментальные уравнения для \tilde{J} легко выводятся из уравнений для свободной энергии. В случае однородной фазы α в анизотропном состоянии имеем [42]

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha (\hat{E}^\alpha : d\hat{e}^\alpha) + \mu_j^\alpha : d\hat{N}_j^\alpha + \sum_i \mu_i dN_i^\alpha. \quad (142)$$

Интегрирование (142) вдоль любого из главных направлений k дает

$$F^\alpha = E_k^\alpha V^\alpha + \mu_{j(k)}^\alpha N_j^\alpha + \sum_i \mu_i N_i^\alpha. \quad (143)$$

Если теперь мы упростим определение (140) к виду (с учетом условия равновесия $P = E_k$)

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} - PV = \tilde{\Omega} - E_k V, \quad (144)$$

то из выражений (140), (143) и (144) получим

$$\tilde{J}^\alpha = \mu_{j(k)}^\alpha N_j^\alpha. \quad (145)$$

Отсюда видно, что, гибридный J -потенциал объемной фазы отличен от нуля. Используя теперь выражения (142) и (144), запишем фундаментальное уравнение объемной фазы в терминах гибридного J -потенциала:

$$d\tilde{J}^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha (\hat{E}^\alpha - \hat{1}E_k^\alpha) : d\hat{e}^\alpha - V^\alpha dP + \hat{\mu}_j : d\hat{N}_j - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (146)$$

Посмотрим теперь, как выглядит гиббсовский поверхностный избыток гибридного J -потенциала (для обозначения избыточных поверхностных величин будем добавлять черту сверху). Переходя к межфазной поверхности, прежде всего, отметим, что, ввиду нулевого избытка последнего слагаемого в (144), избытки функций \tilde{J} и $\tilde{\Omega}$ совпадают: $\tilde{J} = \tilde{\Omega}$. Соотношения же для $\tilde{\Omega}$ хорошо изучены [42] и приводят к соотношению

$$\tilde{J} = \tilde{\Omega} = \sigma A, \quad (147)$$

которое, однако, выполняется только в том случае, если в качестве разделяющей поверхности взята эквимолекулярная поверхность в отношении неподвижного компонента ($\Gamma_j = 0$). Дифференцируя выражение (147) и используя обобщенное уравнение адсорбции Гиббса для σ (47), получим фундаментальное уравнение для поверхностного гибридного J -потенциала

$$d\tilde{J} = -\tilde{S}dT + \sigma dA + A(\hat{\gamma} - \hat{\sigma}) : (d\hat{e}^\sigma - d\hat{N}_j/N_j) - \sum_i \tilde{N}_i d\mu_i. \quad (148)$$

Переходя от поверхностей к линиям и беря второй избыток вдоль поверхности (вторая черта сверху), для линейного гибридного J -потенциала находим фундаментальное уравнение

$$d\bar{\bar{J}} = -\bar{\bar{S}}dT + k dL + (\tau - \kappa) dL - \sum_i \bar{\bar{N}}_i d\mu_i, \quad (149)$$

где, напомним, τ – механическое, а κ – термодинамическое линейное натяжение. На этом представление нового термодинамического потенциала J заканчивается. Приведем те-

перь примеры практического использования J -потенциала, иллюстрирующие его полезность.

8.6. Уравнения Неймана и Гиббса

В качестве простейшего примера применения J -потенциала, рассмотрим известные условия равновесия для поверхностей, встречающихся на одной межфазной линии. В терминах механического поверхностного натяжения γ_k (k – номер поверхности) одно из них выражается векторным уравнением Неймана

$$\sum_k \gamma_k = 0, \quad (150)$$

которое тривиально трактуется как равновесие векторов сил, приложенных к линии.

Но здесь сразу возникает вопрос: как можно писать векторное уравнение, когда поверхностное натяжение – это не вектор, а тензор? Это противоречие легко снимается. Дело в том, что каждая поверхность имеет направление, задаваемое (по нормали к линии) единичным вектором \mathbf{v}_k , а скалярное произведение [42]

$$\hat{\gamma} \cdot \mathbf{v}_k = \gamma_k \quad (151)$$

дает реальную силу, действующую на линию со стороны k -той поверхности, и эта сила есть вектор. Условие (150) всегда верно для флюидных систем (если поверхностные натяжения поверхностей одинаковы, то число последних на одной линии не может быть больше трех, как это оказывается в пенах), но при наличии твердых поверхностей в левой части выражения (150) могут дополнительно появиться внутренние напряжения, возникающие в твердых телах [42].

В терминах термодинамического поверхностного натяжения σ условие равновесия дается уравнением Гиббса, но, поскольку речь идет о разных физических величинах, уравнения Неймана и Гиббса – это разные соотношения. Но на удивление уравнение Гиббса – тоже векторное, хотя σ – сугубо скалярная величина. Правда, Гиббс указал на это в словесной форме и ни одного вектора не написал. То был второй случай в жизни автора, когда ему пришлось облачать в математические одежды словесные высказывания Гиббса (первый случай был связан с сокращенным принципом

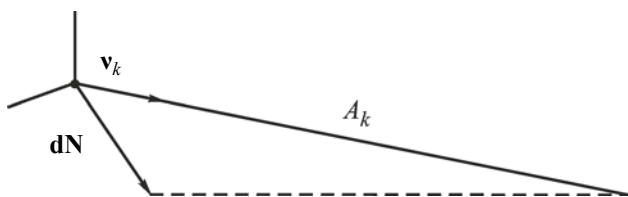


Рис. 15. Поперечное сечение межфазных поверхностей (выглядящих как линии), пересекающихся на одной межфазной линии (показана крупной точкой): \mathbf{v}_k – единичный вектор, указывающий направление поверхности k , $d\mathbf{N}$ – вектор смещения межфазной линии (новое положение поверхности k показано пунктиром).

Ле-Шателье–Брауна, о чем писалось выше). Посмотрим, что получается при использовании гибридного J -потенциала.

Если поверхности плоские, а единственным внешним силовым воздействием является атмосферное давление, то из выражений (141), (146) и (148) получаем

$$d\tilde{J} = \sum_k \sigma_k dA_k = 0. \quad (152)$$

для виртуальных изменений, не деформирующих поверхности, а только меняющих их положение при фиксированной длине линии. Любопытно, что Гиббс исходил из этого же выражения, но он вычленил его из более сложных выражений (операция не всегда однозначная). Необходимость в этом отпадает при наличии J -потенциала. Виртуальные изменения, которые мы рассматриваем, – это смещение межфазной линии параллельно самой себе (рис. 15). Если $d\mathbf{N} = \mathbf{n}dN$ – вектор смещения линии по нормали (\mathbf{n} – единичный вектор смещения), то изменение площади k -той поверхности с направлением \mathbf{v}_k есть

$$dA_k = -(\mathbf{v}_k \cdot d\mathbf{N}) = -(\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n})dN. \quad (153)$$

Подстановка уравнения (42) в выражение (41) дает

$$\left(\mathbf{n} \cdot \sum_k \sigma_k \mathbf{v}_k\right) dN = 0. \quad (154)$$

Поскольку величина смещения dN произвольна, условие (43) может удовлетворяться только при условии

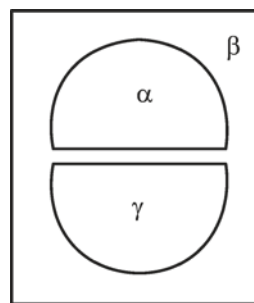


Рис. 16. Тонкая пленка между двумя пузырями в жидкости: α – фаза воздуха, β – материнская фаза пленки.

$$\left(\mathbf{n} \cdot \sum_k \sigma_k \mathbf{v}_k\right) = 0. \quad (155)$$

Если же и направление смещения \mathbf{n} может быть произвольным, то из выражения (155) следует

$$\sum_k \sigma_k \mathbf{v}_k = 0. \quad (156)$$

Это и есть векторное уравнение Гиббса (сформулированное им только словесно). Оно, в частности, выполняется и для флюидных систем, когда $\sigma_k = \gamma_k$, переходя, таким образом, в уравнение Неймана. Подчеркнем, однако, что выражение (155) – более общее и более важное соотношение, чем векторное уравнение (156). Например, частным случаем уравнения (155) является классическое уравнение Юнга [127].

8.7. J -Потенциал в термодинамике тонких пленок [129]

С тонкими пленками и их расклинивающим давлением [формула (11)] мы уже имели дело в гл. 2. Состояние современной термодинамики тонких пленок (она выходит за пределы гиббсовской термодинамики) было представлено в работах [3, 130, 131]. Но сейчас нас интересует другой вопрос: какие фазы характерны для системы с тонкой пленкой? Рис. 16 с изображением плоской тонкой пленки между двумя пузырями (или каплями других жидкостей) в жидкости указывает на две фазы: наружную по отношению к пленке фазу α и материнскую фазу пленки β . Заметим, что при определенном выборе границ системы фаза β так-

же может трактоваться как внешняя, так что оба давления $p^\alpha = p^\gamma$ и p^β (разность между ними как раз и составляет расклинивающее давление пленки П) могут рассматриваться как внешние давления при определении J -потенциала. В связи с этим можно ввести более общее

$$J \equiv \Omega + p'V, \quad (157)$$

или, для гибридного потенциала

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} + p'V, \quad (158)$$

где p' – некоторое выбранное давление. Это может быть внешнее давление по отношению к гетерогенной системе в целом, давление в одной из фаз гетерогенной системы или любое другое давление. В варианте (157) термин « J -потенциал» уже обозначает целую серию потенциалов определенного типа. В классическом подходе p' полагается равным внешнему давлению p^α ($p' = p^\alpha$). Для краткости мы будем называть этот тип J -потенциала классическим (обозначение J_c), а все другие типы, происходящие от выражений (157) и (158), – специальными J -потенциалами (обозначение J_s).

При формулировании J -потенциала в системе с тонкой пленкой нужно также учитывать, какой гиббсовский метод рассмотрения используется. Таких методов два [130, 131] (условно отметим их как А и Б). В первом используется лишь одна разделяющая поверхность и тонкая пленка рассматривается наподобие межфазной поверхности. Натяжение пленки интерпретируется как поверхностное натяжение $\sigma^{\alpha\gamma}$. В методе же Б используются две разделяющие поверхности $\alpha\beta$ и $\gamma\beta$ с натяжениями $\sigma^{\alpha\beta}$ и $\sigma^{\gamma\beta}$. Расстояние между разделяющими поверхностями определяет толщину пленки H , а связь между указанными величинами дается известным соотношением [31].

$$\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\gamma\beta} + \Pi H. \quad (159)$$

Дадим теперь сводку результатов.

1. $p' = p^\alpha$, А.

$$J_c = \sigma^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma}, \quad (160)$$

$$dJ_c = -\bar{S}dT - \sum_i \bar{N}_i d\mu_i + \sigma^{\alpha\gamma} dA, \quad (161)$$

$$\tilde{J}_c = \mu_m N_m^\alpha + \mu_n N_n^\gamma + \sigma^{\alpha\gamma} A, \quad (162)$$

$$d\tilde{J}_c = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i + \mu_m dN_m^\alpha + \mu_n dN_n^\gamma + Vdp^\alpha + \sigma^{\alpha\gamma} dA. \quad (163)$$

2. $p' = p^\alpha$, Б.

$$J_c = \Pi V^\beta + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) A, \quad (164)$$

$$dJ_c = -\bar{S}dT - \sum_i \bar{N}_i d\mu_i + V^\beta d\Pi + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) dA, \quad (165)$$

$$\tilde{J}_c = \mu_m N_m^\alpha + \mu_n N_n^\gamma + \Pi V^\beta + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) A, \quad (166)$$

$$d\tilde{J}_c = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i + \mu_m dN_m^\alpha + \mu_n dN_n^\gamma + Vdp^\alpha + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) dA. \quad (167)$$

3. $p' = p^\beta$, А.

$$J_s = -\Pi V + \sigma^{\alpha\gamma} A, \quad (168)$$

$$dJ_s = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - \Pi dV + Vdp^\beta + \sigma^{\alpha\gamma} dA, \quad (169)$$

$$\tilde{J}_s = \mu_m N_m^\alpha + \mu_n N_n^\gamma - \Pi V + \sigma^{\alpha\gamma} A, \quad (170)$$

$$d\tilde{J}_s = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i + \mu_m dN_m^\alpha + \mu_n dN_n^\gamma - \Pi dV + Vdp^\beta + \sigma^{\alpha\gamma} dA. \quad (171)$$

4. $p' = p^\beta$, Б.

$$J_s = -\Pi(V^\alpha + V^\gamma) + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) A, \quad (172)$$

$$dJ_s = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - \Pi dV + Vdp^\beta + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) dA, \quad (173)$$

$$\tilde{J}_s = \mu_m N_m^\alpha + \mu_n N_n^\gamma - \Pi(V^\alpha + V^\gamma) + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) A, \quad (174)$$

$$d\tilde{J}_s = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i + \mu_m dN_m^\alpha + \mu_n dN_n^\gamma - \Pi dV + Vdp^\beta + (\sigma^\alpha + \sigma^\gamma) dA. \quad (175)$$

Данные выражения хорошо иллюстрируют многообразие соотношений, даваемых J -потенциалом.

8.8. J -Потенциал в теории прочности материалов

Нужно отметить, что область знания, относящаяся к прочности материалов, созданная, в основном, механиками, имеет прямое отношение к коллоидной науке по той прямой причине, что разрушение любого тела – это создание новой поверхности. Поэтому неудивительно, что коллоидники с давних пор участвуют в исследовании прочности материалов. В 20 веке выдающийся вклад в эту область науки внесла школа П.А. Ребиндера открытием эффекта Ребиндера – адсорбционного понижения прочности.

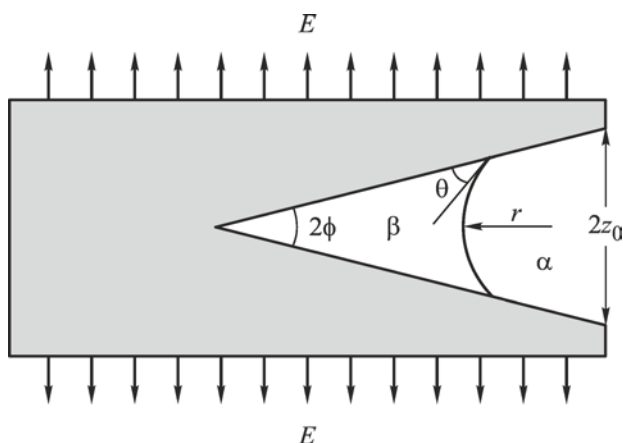


Рис. 17. Твердое тело с трещиной под напряжением для случая капиллярной конденсации: E – внешнее напряжение, 2ϕ – фронтальный угол трещины, θ – краевой угол, α – наружная фаза (воздух), β – жидкая фаза в носике трещины, r – радиус межфазной поверхности $\alpha\beta$, $2z_0$ – ширина устья трещины.

Что касается теории прочности, то уже в основополагающей классической работе Гриффитса (его энергетический подход близок к термодинамическому) [132] использовалось понятие поверхностного натяжения, как он его понимал. Найденный Гриффитсом предел прочности при хрупком разрушении (обозначим его E_t) имеет следующий вид:

$$E_t = \left(\frac{\sigma}{bc} \right)^{1/2}, \quad b \equiv \frac{\pi v}{2Y}, \quad (176)$$

где в современной трактовке σ – термодинамическое поверхностное натяжение материала, c – глубина трещины, Y – модуль Юнга и v – коэффициент Пуассона. Формулу (176) можно понимать двояко: (1) если в теле с термодинамическим поверхностным натяжением σ имеется трещина глубиной c , то для разрушения тела нужно приложить внешнее напряжение E_t ; (2) если тело нагружено напряжением E_t , то трещина в нем может расти без разрушения только до критической глубины c , определяемой соотношением (176). Современная термодинамика поверхностных явлений внесла в теорию Гриффитса свои коррективы [133–136]. Дальнейшее развитие теории привело к созданию целой новой области – термодинамики трещин [137–139]. Многочисленные расчеты в этой обла-

сти для дисперсионных сил были недавно представлены в обзоре [131].

Если трещина пустая, теория проще и может быть построена с помощью любых термодинамических потенциалов. Но если трещина даже слегка заполнена посторонним веществом (а это может сильно влиять на прочность материала), то для построения теории требуется J -потенциал. Поясним это подробнее [139]. Пусть твердое тело с трещиной подвергается действию двух сил: наружного (например, атмосферного) давления p^a и одноосного нагружения (напряжения в направлении r) $E \equiv E_{rr}$, перпендикулярного средней плоскости трещины (напряжение E отсчитывается от наружного давления). Пусть также в трещине имеется постороннее вещество, образующее фазу β (фаза α – наружная среда) в виде мениска в носике трещины с краевым углом θ и радиусом r . Вся эта картина изображена на рис. 17. Соответствующее ей значение J -потенциала (135) (обозначим его J_r) можно записать в виде

$$J_r \equiv F + p^a V - EV - \sum_i \mu_i N_i. \quad (177)$$

Рассматриваемая система состоит из трех частей: самого твердого тела (будем отмечать его индексом s), наружной фазы α , частично входящей в трещину, и фазы β , находящейся в носике трещины. Выделим из потенциала J_r его часть J_r^s , относящуюся к объемной фазе твердого тела

$$J_r^s = F^s + p^a V^s - EV^s, \quad (178)$$

и, учитывая баланс объема $V = V^s + V^\alpha + V^\beta$, запишем

$$J_r = J_r^s + (p^a - p^\beta) V^\beta + \sigma^\alpha A^\alpha + \sigma^\beta A^\beta + \gamma A^{\alpha\beta} + \kappa L, \quad (179)$$

где V^α и V^β – объемы фаз α и β , σ^α и σ^β – макроскопические значения термодинамических поверхностных натяжений стенок трещины на границе с фазами α и β , A^α и A^β – суммарные площади контакта стенок с фазами α и β , $\gamma (= \sigma^{\alpha\beta})$ – поверхностное натяжение на границе фаз α и β (поверхностное натяжение мениска), $A^{\alpha\beta}$ – площадь поверхности мениска, κ и L – термодинамическое линейное натяжение и длина фронтальной линии трещины. Отметим, что в выражении (179) остался объем только фазы β , примыкающей к носику трещины;

объем фазы α (которая может выходить за пределы трещины) уже не имеет значения.

Потенциал J_r дает работу процесса при условии постоянства температуры, массы и внешнего нагружения твердого тела, внешнего давления и химических потенциалов подвижных компонентов. В частности, это может быть процесс роста трещины, хорошо отражаемый дифференциальным фундаментальным уравнением

$$dJ_r = dJ_r^s + (p^\alpha - p^\beta)dV^\beta + \sigma^\alpha dA^\alpha + \sigma^\beta dA^\beta + \gamma dA^{\alpha\beta} + d(\kappa L). \quad (180)$$

Для термодинамического потенциала J_r принцип равновесия формулируется следующим образом:

$$E_t = \left\{ \frac{\sigma^\alpha \cos \Phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_0} (\cos^2 \theta + \sin^2 \Phi) - (\sigma^\alpha - \sigma^\beta) \frac{2r}{z_0} \cos \theta + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2}, \quad (182)$$

для случая капиллярного испарения (когда носик трещины пустой, а кривизна мениска противо-

$$(dJ_r)_{T,p^\alpha,E,N_j,\mu_i} = 0, \quad (181)$$

где N_j – число молекул неподвижного компонента j в твердом теле. Написанных выражений достаточно для отыскания предела прочности данного тела. Дальнейший алгоритм действий следующий. Нужно полностью определить функцию $J_r(c)$ и исследовать ее на максимум с использованием условия (181). Наличие максимума означает неустойчивое равновесие, т.е. разрушение твердого тела. Отсюда и находится предел прочности.

Приведем сводку конечных результатов [139]. Для случая капиллярной конденсации (когда жидкость в носике трещины, как изображено на рис. 17)

$$E_t = \left\{ \frac{\sigma^\alpha \cos \Phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_0} (\cos^2 \theta + \sin^2 \Phi) + (\sigma^\alpha - \sigma^\beta) \frac{2r}{z_0} \cos \theta + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2}, \quad (183)$$

и общее для обоих случаев соотношение с

положительного знака)

использованием уравнения Юнга.

$$E_t = \left\{ \frac{\sigma^\alpha \cos \Phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_0} (\sin^2 \Phi - \cos^2 \theta) + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2}. \quad (184)$$

где Φ – половина фронтального угла, а z_0 – половина ширины устья трещины (рис. 17). За пределами действия уравнения Юнга выражения (182) и (183) также можно объединить общей записью

$$E_t = \left\{ \frac{\sigma^\alpha \cos \Phi}{bc} + \frac{1}{2bc} \left[\frac{\gamma r}{z_0} (1 + \sin^2 \Phi) - (\sigma^\alpha - \sigma^\beta) \frac{2r}{z_0} + \frac{d\kappa}{dc} \right] \right\}^{1/2}. \quad (185)$$

В полученных выражениях первый член является главным, а поправочные члены объединены в квадратных скобках (с учетом коэффициента перед ними).

8.9. Заключительные замечания

При опубликовании [127] рецензенты допытывались: почему такое странное название –

« J -потенциал»? Исторически названия термодинамических потенциалов часто связывались с энергией – родоначальницей всех потенциалов (свободная энергия, связанная энергия, хотя последняя как потенциал так и не была введена в практику) или с именами авторов введенных потенциалов (например, свободные энергии Гельгольца и Гиббса). Однако частое употребление термина требует его краткости, и сейчас из имен сохранилось только имя Гиббса в термине «энергия Гиббса» [125]. Сам Гиббс, хоть и пользовался несколькими термодинамическими потенциалами, никак их не называл (кроме энергии). Он обозначал их греческими буквами и в дальнейшем говорил: «функция такая-то». При переходе к латинице оказалось, что большинство обозначений термодинамических потенциалов (E , F , G , H) примыкают к букве E латинского алфавита, часто используемой для опре-

деления энергии. Эту последовательность логично дополнить буквой I , но она активно используется в физике для других целей. А дальше идет буква J , и она вполне подходит. Конечно, соблазнительно было как-то связать искомую букву с фамилией автора, но буква R в термодинамике надежно закреплена за газовой постоянной. Итак, J -потенциал, и в стиле Гиббса название термодинамического потенциала просто совпадает с его обозначением. Кстати, подобные примеры в науке уже имеются. Скажем, в электрокинетических явлениях один из электрических потенциалов называется просто ζ -потенциалом.

К сожалению, J -потенциал не успел попасть в учебник [125], и до настоящего времени им пользовался лишь один человек – сам автор. Его усилиями были продемонстрированы несколько областей приложения. Еще в работе [127] было показано, как просто с помощью J -потенциала выводятся классические уравнения Неймана и Гиббса, включая уравнение Юнга (выше мы сделали это с помощью более практичного гибридного J -потенциала). Нужно отметить, что принципиально все термодинамические потенциалы одинаковы. Весь вопрос в удобстве их использования и условиях, когда они работают. Будем надеяться, что нанонаука «нащупает» свой родной термодинамический потенциал и обретет с ним гармонию. Но для этого потребуется время.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После того, как закончен, надеюсь, не очень утомительный обзор работ, которые мы квалифицируем как открытия, у читателя может возникнуть вопрос: а как все это сказало на авторе и что ему, в конечном счете, воздалось? На научные успехи можно смотреть по-разному, и, подходя к 90-летнему рубежу, не могу не вспомнить, что в науке я родом из 50–60-х годов. Железный занавес напрочь исключал утечку мозгов, и, когда я поступил в 1949 году на физический факультет ЛГУ, я оказался в окружении способнейших и талантливейших людей. Это относилось как к преподавателям, так и к студентам. Некоторые из них стали моими друзьями на всю жизнь, позже превратившись в замечательных ученых (из моей группы вышли два академика). И сразу меня потрясли старше-

курсники: они оставались вечером на факультете, чтобы вновь услышать прочитанную днем лекцию (обычно, самую сложную) из уст одного из своих «гениев» с его комментариями. Это ли не подлинный и глубокий интерес к науке? А уж его воспитательное значение очевидно.

Помню, уже в наше время хоронили мы на кафедре моего друга профессора В.В. Кротова (когда-то признанного лучшим ученым химфака СПбГУ), и приехавшая из заграницы его дочь Ирина устроила нам разнос: «Что это вы тут изображаете за всемирную скорбь? Радоваться надо. Человек прожил прекрасную жизнь. Он всегда занимался, чем хотел!». Последняя фраза ключевая. Далеко не про каждого человека, и даже ученого можно так сказать. Но про меня тоже можно. А на меркантильный вопрос «Что это дает?» нужно, прежде всего, ответить, что научная деятельность – это не работа, а образ жизни. Это игра ума и поиск решения (иногда даже во сне) одной головоломки за другой. Особенно азартной игра становится, когда в ней участвуют несколько человек. И, поскольку открытие новых явлений – дело всегда коллективное, хотел бы искренне поблагодарить соавторов всех описанных в этом обзоре явлений. Часть соавторов ушла из жизни, оставив в моем сердце вечную симпатию и неизгладимую память. Другие еще живы, и я от всей души желаю им новых успехов!

За плечами долгий путь. Были и взлеты, и падения, премии и золотые медали, но все это не меняет сути дела. Для ученого сами научные достижения и являются наградой. Они приносят радость, делают ученого счастливым. И если еще кого-то нужно вспомнить и поблагодарить, так это судьбу, назначившую мне такое замечательное поприще как наука.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор сердечно благодарит А.К. Щекина за помощь в написании статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Как отмечалось в обзоре, конфликт интересов возник в 1976 г., но был снят публикацией [57]. В настоящее время конфликта интересов не существует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* // ЖОХ. 1994. Т. 64. С. 1849.
2. *Русанов А.И.* // Вестн. СПбУ. Сер. 4. 2010. Вып. 1. С. 146.
3. *Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 2019. Т. 81. № 6. С. 767; *Rusanov A.I.* // Colloid J. 2019. Vol. 81. P. 741. doi 10.1134/S1061933X19060152
4. *Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 1. С. 75; *Rusanov A.I.* // Colloid J. 2020. Vol. 82. P. 62. doi 10.1134/S1061933X20010147
5. *Rusanov A.I., Krotov V.V.* In: Progress in Surface and Membrane Science / Ed. E. Matijević. New York; London: Plenum Press, 1979. Vol. 13. P. 415.
6. *Rusanov A.I.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 10157. doi 10.1063/1.1572455
7. *Rusanov A.I., Kuni F.M.* // J. Colloid Interface Sci. 1984. Vol. 100. P. 264. doi 10.1016/0021-9797(84)90434-X
8. *Butler J.A.V.* // Proc. Roy. Soc. London (A). 1932. Vol. 135. P. 348.
9. *Zhuchowitzky A.A.* // Acta Phys. Chim. URSS. 1944. Vol. 19. P. 176.
10. *Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 2007. Т. 69. № 2. С. 149; *Rusanov A.I.* // Colloid J. 2007. Vol. 69. P. 131. doi 10.1134/S1061933X07020019
11. *Rusanov A.I.* // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N 7. P. 3447. doi 10.1021/jp055200h
12. *Fainerman V.B., Vollhardt D.* // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. P. 3448. doi 10.1021/jp0582742
13. *Eriksson J.K., Rusanov A.I.* // Surface Sci. 2009. Vol. 603. P. 2348. doi 10.1016/j.susc.2009.04.035
14. *Rusanov A.I., Tatyanchenko D.V., Shchekin A.K.* // Nanoscale. 2021. Vol. 13. N 7. P. 4308. doi 10.1039/D0NR00232A
15. *Thomson J.J., Thomson G.P.* Conduction of electricity through gases. Cambridge: Cambridge Univ, 1928.
16. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. Т. 5; *Feynman R., Leighton R., Sands M.* The Feynman lectures on physics. Reading: Addison-Wesley, 1964. Vol. 2.
17. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1945.
18. *Фрумкин А.Н., Иофа З.А., Герович М.А.* // ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 1455. 55 (1956).
19. *Русанов А.И., Кочурова Н.Н., Носков Б.А.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 1386.
20. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Коллоид. ж. 1982. Т. 44. С. 934.
21. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1982. Т. 44. С. 1062.
22. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 682.
23. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 901.
24. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 1083.
25. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Коллоид. ж. 1984. Т. 46. С. 535.
26. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1983. Т. 45. С. 636.
27. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. С. 1410.
28. *Rusanov A.I., Kuni F.M.* // Colloids Surf. 1991. Vol. 61. P. 349. doi 10.1016/0166-6622(91)80320-N
29. *Дерягин Б.В.* // Коллоид. ж. 1955. Т. 17. № 3. С. 207.
30. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
31. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
32. *Rusanov A.I.* Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Berlin: Akademie-Verlag, 1978.
33. *Дерягин Б.В., Зорин З.М.* // ЖФХ 1955. Т. 29. № 10. С. 1755.
34. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 2. С. 34.
35. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 5. С. 79.
36. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 2. С. 73.
37. *Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Коллоид. ж. 1993. Т. 55. № 5. С. 185.
38. *Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1995. Т. 57. С. 105.
39. *Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1995. Т. 57. С. 261.
40. *Shchekin A.K., Shabaev I.V., Rusanov A.I.* // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129. P. 214111. doi 10.1063/1.3021078
41. *Thomson W.T.* // Phil. Mag. 1871. Vol. 42. P. 448.
42. *Rusanov A.I.* // Surf. Sci. Rep. 1996. Vol. 23. P. 173. doi 10.1016/0167-5729(95)00007-0
43. *Rusanov A.I.* // Surf. Sci. Rep. 2005. Vol. 58. P. 111. doi 10.1016/j.surfrep.2005.08.002
44. *Ljunggren S., Eriksson J.C., Kralchevsky P.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. Vol. 191. P. 424. doi 10.1006/jcis.1997.4961
45. *Русанов А.И., Щекин А.К., Варшавский В.Б.* // Коллоид. ж. 2001. Т. 63. № 3. С. 401; *Rusanov A.I., Shchekin A.K., Varshavskii V.B.* // Colloid J. 2001. Vol. 63. P. 365. doi 10.1023/A:1016664715084

46. *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* // *Mendeleev Commun.* 2000. N 4. P. 128. doi 10.1070/MC2000v010n04ABEH001276
47. *Русанов А.И., Щекин А.К.* // *Коллоид. ж.* 2002. Т. 64. № 2. С. 209; *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* // *Colloid J.* 2002. Vol. 64. P. 186. doi 10.1023/A:1015200927170
48. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1977. Т. 39. С. 704.
49. *Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanyenko D.V.* // *Colloids Surf. (A).* 2004. Vol. 250. P. 263. doi 10.1016/j.colsurfa.2004.04.087
50. *Rusanov A.I.* // *Mendeleev Commun.* 1996. N 1. P. 30. doi 10.1070/MC1996v006n01ABEH000565
51. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1998. Т. 60. С. 815.
52. *Wenzel R.N.* // *Ind. Eng. Chem.* 1936. Vol. 28. P. 988. doi 10.1021/ie50320a024
53. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1975. Т. 37. С. 678.
54. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1975. Т. 37. С. 688.
55. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1975. Т. 37. С. 695.
56. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1975. Т. 37. С. 704.
57. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1976. Т. 38. С. 633.
58. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1977. Т. 39. С. 711.
59. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 2012. Т. 74. С. 148; *Rusanov A.I.* // *Colloid J.* 2012. Vol. 74. P. 136. doi 10.1134/S1061933X1202010X
60. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992.
61. *Rusanov A.I.* // *Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews / Ed. M.E. Vol'pin.* Reading: Harwood Academic Publishers, 1996. Vol. 22. Pt 1.
62. *Русанов А.И., Щекин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Лань, 2016.
63. *Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K.* // *Mendeleev Commun.* 1995. N 3. P. 93. doi 10.1070/MC1995v005n03ABEH000471
64. *Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K.* // *Colloids Surf.* 1997. Vol. 128. P. 13. doi 10.1016/S0927-7757(96)03905-2
65. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1987. Т. 49. С. 932.
66. *Defay R.* Etude thermodynamique de la tension superficielle. Paris: Gauthier-Villars, 1934.
67. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1965. Т. 27. С. 428.
68. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд. ЛГУ, 1960.
69. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд. ЛГУ, 1967.
70. *Мариничев А.Н., Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1979. Т. 41. С. 695.
71. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1987. Т. 49. С. 688.
72. *Eriksson J.C.* // *Surface Sci.* 1969. Vol. 14. P. 221. doi 10.1016/0039-6028(69)90056-9
73. *Rusanov A.I.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1978. Vol. 63. P. 330. doi 10.1016/0021-9797(78)90142-X
74. *Rusanov A.I.* // *Pure Appl. Chem.* 1992. Vol. 64. P. 111. doi 10.1351/pac199264010111
75. *Русанов А.И.* Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006.
76. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. С. 404; *Rusanov A.I., Kuni F.M.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. P. 371. doi 10.1134/S1070363207030097
77. *Русанов А.И.* // *Вестн. СПбУ. Сер. 4.* 1959. Вып. 16. С. 71.
78. *Defay R., Prigogine I.* Surface Tension and Adsorption. London: Longmans, 1966.
79. *Русанов А.И., Левичев С.А.* // *Коллоид. ж.* 1965. Т. 27. С. 749.
80. *Русанов А.И.* // *Докл. АН СССР.* 1980. Т. 253. № 4. С. 917.
81. *Curie P.* // *Bull. Soc. Min. France.* 1885. Vol. 8. P. 145.
82. *Русанов А.И., Шульц М.М.* // *Вестн. СПбУ. Сер. 4.* 1960. Вып. 4. С. 60.
83. *Gibbs J.W.* The Scientific Papers. London: Longmans, 1906. Vol. 1.
84. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
85. *Cahn J.W.* // *Acta Metallurg.* 1980. Vol. 28. P. 1333.
86. *Cahn J.W., Larche F.* // *Acta Metallurg.* 1982. Vol. 30. P. 51.
87. *Rusanov A.I.* // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 575.
88. *Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 2006. Т. 68. С. 368; *Rusanov A.I.* // *Colloid J.* 2006. Vol. 68. P. 334. doi 10.1134/S1061933X06030112
89. *Rusanov A.I., Shchekin A.K.* // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127. P. 191102. doi 10.1063/1.2818049
90. *Slowinski E.J., Jr., Gates E.E., Waring C.E.* // *J. Phys. Chem.* 1957. Vol. 61. P. 808. doi 10.1021/j150552a028
91. *Русанов А.И., Кочурова Н.Н., Хабаров В.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 202. С. 304.
92. *Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1975. Т. 37. С. 92.
93. *Хабаров В.Н., Кочурова Н.Н., Русанов А.И.* // *Коллоид. ж.* 1975. Т. 37. С. 407.
94. *Bartenev G.M., Akopjan L.A.* // *Plaste u. Kautschuk.* 1969. Bd 16. S. 655.
95. *Lester G.R.* // *J. Colloid Sci.* 1961. Vol. 16. P. 315. doi 10.1016/0095-8522(61)90032-0
96. *Бикерман Я.О.* // *Коллоид. ж.* 1976. Т. 38. С. 633.
97. *Русанов А.И., Овруцкая Н.А., Акоюн Л.А.* // *Коллоид. ж.* 1981. Т. 43. С. 685.
98. *Русанов А.И., Акоюн Л.А., Овруцкая Н.А.* // *Коллоид. ж.* 1987. Т. 49. С. 61.
99. *Бартенев Г.М., Акоюн Л.А., Русанов А.И.* // *Высокомолекуляр. соед. (А).* 1986. Т. 28. № 1. С. 207.

100. *Русанов А.И.* // ЖОХ. 2000. Т. 70. С. 353.
101. *Русанов А.И.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. С. 353; *Rusanov A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. P. 327. doi 10.1023/A:1015470912518
102. *Rusanov A.I.* // Pure Appl. Chem. 1989. Vol. 61. P. 1945. doi 10.1351/pac198961111945
103. *De Donder Th.* // Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.). 1922. Vol. 7. P. 197, 205.
104. *Беренштейн Г.В., Дьяченко А.М., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1985. Т. 47. С. 9.
105. *Беренштейн Г.В., Дьяченко А.М., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 1985. Т. 47. С. 236.
106. *Беренштейн Г.В., Дьяченко А.М., Русанов А.И.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 1402.
107. *Есипова Н.Е., Емелина А.И., Русанов А.И.* // Физ. хим. стекла. 2006. Т. 32. С. 369; *Esipova N.E., Emelina A.I., Rusanov A.I.* // Glass Phys. Chem. 2006. Vol. 32. P. 267. doi 10.1134/S1087659606030023
108. *Русанов А.И.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. С. 529; *Rusanov A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. P. 491. doi 10.1134/S1070363207040019
109. *Есипова Н.Е., Ицков С.В., Русанов А.И.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. С. 1536; *Esipova N.E., Itskov S.V., Rusanov A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. P. 1767. doi 10.1134/S1070363208090193
110. *Русанов А.И., Урьев Н.Б., Ерюкин П.В., Мовчан Т.Г., Есипова Н.Е.* // Докл. АН. 2004. Т. 395. С. 88; *Rusanov A.I., Ur'ev N.B., Eryukin P.V., Movchan T.G., Esipova N.E.* // Doklady Phys. Chem. 2004. Vol. 395. P. 88. doi 10.1023/B:DOPC.0000021260.45217.da
111. *Rusanov A.I., Uriev N.B., Eryukin P.V., Movchan T.G., Esipova N.E.* // Mendeleev Commun. 2004. N 2. P. 58. doi 10.1070/MC2004v014n02ABEH001875
112. *Gutman E.M.* Mechanochemistry of Solid Surfaces. Singapore: World Sci., 1994.
113. *Мовчан Т.Г., Есипова Н.Е., Ерюкин П.В., Урьев Н.Б., Русанов А.И.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. С. 1761; *Movchan T.G., Esipova N.E., Eryukin P.V., Ur'ev N.B., Rusanov A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. P. 1681. doi 10.1007/s11176-005-0491-8
114. *Мовчан Т.Г., Есипова Н.Е., Ерюкин П.В., Урьев Н.Б., Русанов А.И.* // Коррозия: материалы, защита. 2005. №12. С. 24.
115. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Ицков С.В., Блинов Е.В.* // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 3. С. 39.
116. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. С. 433; *Movchan T.G., Rusanov A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. P. 398. doi 10.1134/S1070363207030115
117. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И.* // Механика композиционных материалов и конструкций. 2005. Т. 11. С. 419.
118. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Емелина А.И.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. С. 1963; *Rusanov A.I., Esipova N.E., Emelina A.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. P. 2108. doi 10.1134/S1070363207120055
119. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д.* // Докл. АН. 2019. Т. 487. С. 169; *Rusanov A.I., Esipova N.E., Sobolev V.D.* // Doklady Phys. Chem. 2019. Vol. 487. P. 87. doi 10.1134/S0012501619070017
120. *Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В.* // Коллоид. ж. 2019. Т. 81. С. 563; *Esipova N.E., Rusanov A.I., Sobolev V.D., Itskov S.V.* // Colloid J. 2019. Vol. 81. P. 507. doi 10.1134/S1061933X1905003X
121. *Hong S.-J., Chang F.-M., Chou T.-H., Chan S.H., Sheng Y.-J., Tsao H.-K.* // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 6890. doi 10.1021/la2009418
122. *Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д.* // Докл. АН. 2020. Т. 491. С. 69; *Rusanov A.I., Esipova N.E., Sobolev V.D.* // Doklady Phys. Chem. 2020. Vol. 491. P. 48. doi 10.1134/S0012501620040041
123. *Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д.* // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. С. 569; *Esipova N.E., Rusanov A.I., Sobolev V.D.* // Colloid J. 2020. Vol. 82. P. 522. doi 10.1134/S1061933X20050063
124. *Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. С. 354; *Rusanov A.I.* // Colloid J. 2020. Vol. 82. P. 303. doi 10.1134/S1061933X20030096
125. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике поверхностей. СПб: Лань, 2013. 237 с.
126. *Rusanov A.I.* // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 246101. doi 10.1063/1.4811364
127. *Rusanov A.I.* // Colloids Surf. 2014. Vol. 443. P. 363. doi 10.1016/j.colsurfa.2013.11.036
128. *Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanyanenko D.V.* // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. P. 161104. doi 10.1063/1.3254324
129. *Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. С. 66; *Rusanov A.I.* // Colloid J. 2020. Vol. 82. P. 54. doi 10.1134/S1061933X20010135

130. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2007. Т. 69. С. 43; Rusanov A.I. // Colloid J. 2007. Vol. 69. P. 39. doi 10.1134/S1061933X07010061
131. Русанов А.И., Бродская Е.Н. // Усп. хим. 2019. Т. 88. С. 837; Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. P. 837. doi 10.1070/RCR4879
132. Griffith A.A. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1921. Vol. 221. P. 163.
133. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. С. 93; Rusanov A.I. // Colloid J. 2008. Vol. 70. P. 84. doi 10.1134/S1061933X08010134
134. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. С. 101; Rusanov A.I. // Colloid J. 2008. Vol. 70. P. 91. doi 10.1134/S1061933X08010146
135. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2009. Т. 71. С. 535; Rusanov A.I. // Colloid J. 2009. Vol. 71. P. 541. doi 10.1134/S1061933X09040176
136. Rusanov A.I. // Int. J. Fract. 2010. Vol. 161. P. 53. doi 10.1007/s10704-009-9428-2
137. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2012. Vol. 67. P. 117. doi 10.1016/j.surfrep.2012.02.001
138. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2014. Т. 76. С. 196; Rusanov A.I. // Colloid J. 2014. Vol. 76. P. 176. doi 10.1134/S1061933X14010104
139. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2014. Т. 76. С. 202; Rusanov A.I. // Colloid J. 2014. Vol. 76. P. 182. doi 10.1134/S1061933X14010116

My Discoveries (Review)

A. I. Rusanov^{a,b,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199031 Russia

^b A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: airusanov@mail.ru

Received January 8, 2021; revised January 18, 2022; accepted January 27, 2022

The author gives an overview of his discoveries along the lines of new laws and new phenomena. Included are the following sections: explanation of atmospheric phenomena, such as the occurrence of atmospheric electricity and the presence of precipitation at low supersaturation of water vapor in the atmosphere; development of classical laws of thermodynamics (Laplace, Young and Kelvin equations, phase rules, Gibbs adsorption equations and laws of Konovalov), consideration of nano-corrections to the Gibbs–Curie principle and the Gibbs phase equilibrium condition for a soluble solid particle. Section of new phenomena open surface properties of water and wetting anisotropy. A significant part of the review is the section “Mechanochemistry: laws and new phenomena”. Here the tensors of chemical potential and chemical affinity are characterized, the mechanochemical effects of dissolution and stress corrosion, mechanochemical effects in redox reactions involving iron and the mechanochemical effect sign of deformation in wetting phenomena are described. The theme of new phenomena is continued by the strong dependence of the contact angle on the pressure in the liquid and the temperature pinning of the contact angle. The final part tells about the discovery of a new thermodynamic potential, called the *J*-potential. The necessity of introducing such a potential is manifested in the thermodynamics of solid or mixed systems subjected to complex mechanical stresses. Three applications are demonstrated for *J*-potential: in the derivation of the classical Gibbs and Neumann equations, in the thermodynamics of thin films and in the theory of strength of materials.

Keywords: nucleation, wetting, dissolution, corrosion, chemical potential tensor, mechanochemistry, *J*-potential, strength of materials, nanoscience