



ИСТОРИЯ РОСИНКИ

Кандидат физико-математических наук
А. А. АБРИКОСОВ (мл.)

Состояние вещества бывает: твердое, капельное, паровое и воздушное.

В. Даль. Толковый словарь живого великорусского языка.

Введение

Все мы буквально на каждом шагу сталкиваемся с процессами испарения и конденсации. И хотя большинство тут же представит себе кипящий чайник, безусловно, важнейший пример — это природный круговорот воды, вне которого жизнь на Земле была бы, по меньшей мере, иной.

Итак, солнечное тепло испаряет влагу у земной поверхности, конвективные токи и диффузия позволяют парам достигнуть высоких атмосферных слоев. По мере движения вверх температура воздуха падает, пары конденсируются и образуются облака. Слияние и укрупнение капель внутри облаков завершается дождем — цикл замыкается.

Мы поговорим об одном из важнейших звеньев в этой цепочке — об образовании капелек при охлаждении водяного пара, но вначале напомним одно важное понятие.

Как вы знаете, насыщенными называются пары, которые находятся в равновесии с жидкой фазой. Каждой температуре T соответствует свое определенное значение $p^0(T)$ давления насыщенного пара (рис. 1). Линия $p^0(T)$ разбивает плоскость p, T на области, соответствующие жидкому и газообразному состояниям.

Равновесие между жидкостью и газом представляет собой пример так называемого динамического равновесия. Через поверхность раздела происходит постоянный обмен молекулами между фазами: идут как бы встречные процессы испарения и конденсации. Если пары насыщенные, то потоки частиц в ту и другую сторону одинаковы и количество вещества в обеих фазах неизменно.

Концентрация насыщенного пара определяется скоростью испарения с единицы поверхности жидкости, т. е. плотность насыщенных паров является мерой летучести вещества.

«Телеканнибализм» в мире капель. Качественный аспект

Теперь мы можем перейти к основной теме нашей статьи — влиянию формы поверхности на равновесие жидкой и газовой фаз. Оказывается, что искривление поверхности приводит к изменению давления насыщенного пара. Давайте рассмотрим пример.

Пусть под колпаком находятся две одинаковые почти сферические капельки. Мы уже знаем, что кажущаяся неизменность такой системы обманчива. На самом деле под колпаком присутствует пар, причем молекулы, покинувшие одну каплю, легко достигают другой. Устойчиво ли в данном случае динамическое равновесие?

Привлечем сперва энергетические соображения. Свободная поверхность капли обладает энергией

$$E_s(r) = \sigma S = 4\pi r^2 \sigma$$

(здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения, а $S = 4\pi r^2$ — поверхность сферы с радиусом r). Нетрудно

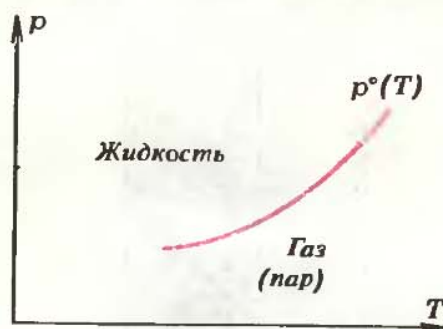


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы жидкость — пар. Линия $p^0(T)$, разделяющая области жидкой и газовой фаз, задает зависимость давления насыщенных паров от температуры.

убедиться, что минимальную энергию имела бы одна капля с удвоенной массой, а в нашем случае общая поверхность в $\sqrt[3]{2}$ раз больше.

Теоретически это могло бы значить, что равновесие является неустойчивым. Но существует ли механизм, который привел бы к направленному переносу вещества, если в результате флуктуации симметрия вдруг нарушится и капельки станут хоть чуть-чуть неодинаковы?

Да, такой механизм есть. Мы покажем, что скорость испарения зависит от того, какую форму имеет испаряющая поверхность. На поверхности большей кривизны (у маленькой капли) этот процесс идет интенсивнее. В свою очередь встречный поток молекул (конденсация) определяется только плотностью паров под колпаком и одинаков для обеих капель. Поэтому, если радиусы капель отличаются, капли не могут одновременно находиться в равновесии с паром. При этом большая капля окажется более устойчивой и сможет постепенно поглотить меньшую, даже не прикасаясь к ней. Такое «поедание» на расстоянии можно было бы назвать телеканнибализмом.

Математическое обоснование. Формула Кельвина

Закон сохранения энергии позволяет вычислить поправку к давлению паров, обусловленную искривлением поверхности. Рассмотрим машину, изображенную на рисунке 2. Она пред-



Рис. 2. «Вечный двигатель». Из-за разности уровней жидкости в сосуде и в капилляре давление паров над выпуклым мениском больше $p^0(T)$. Не приведет ли это к круговороту в системе?

ставляет собой «вечный двигатель», единственным недостатком которого является, по мнению изобретателя, лишь малая развиваемая мощность.

Парижская академия наук не рассматривает подобные проекты уже более двух веков (с 1775 года). Закон сохранения энергии гарантирует их неработоспособность. Но порой оказывается полезно разобраться, где именно допустил ошибку изобретатель, какой конкретный физический принцип он не учел. Методически это напоминает доказательства от противного, общепринятые в математике.

Идея этого *perpetuum mobile* такова. В сосуд с легко летучей жидкостью погружен капилляр из несмачиваемого материала. Уровень жидкости в капилляре будет ниже, чем в основном резервуаре, на величину

$$h = \frac{2\sigma}{\rho_{ж}gr},$$

где $\rho_{ж}$ — плотность жидкости, r — радиус капилляра, g — ускорение свободного падения. Пары жидкости непосредственно над ее поверхностью имеют давление $p^0(T)$, а над мениском в капилляре их давление будет больше на величину

$$\Delta p = \rho^0 gh,$$

где ρ^0 — плотность насыщенных паров (согласно уравнению Клапейрона — Менделеева, $\rho^0 = \frac{p^0(T)M}{RT}$).

По замыслу изобретателя избыток паров вызовет усиленную конденсацию в капилляре, и вследствие этого в системе возникнет круговорот жидкости.

Такое рассуждение содержит единственное слабое место: автор не учел эффект, о котором мы говорили в предыдущем разделе. Сравним молекулы, находящиеся вблизи поверхности жидкости в резервуаре и в капилляре (рис. 3). Очевидно, что в случае а) молекула имеет большее число соседей, с которыми ее связывают межмолекулярные силы. А это значит, что в случае б) молекуле проще покинуть жидкость, интенсивность испарения выше, и для компенсации необходимо более мощный встречный поток частиц.



Рис. 3. Молекула, находящаяся вблизи выпуклой поверхности, связана с меньшим числом соседей. Это облегчает испарение.

Закон сохранения энергии утверждает, что направленный круговорот в системе отсутствует. Мы приходим к выводу, что равновесное давление паров над выпуклой поверхностью жидкости равно

$$p_1(r) = p^0(T) + \Delta p = p(T) + \frac{2\sigma}{r} \frac{q^0(T)}{q_{ж}}. (*)$$

(Обратите внимание, что ускорение свободного падения g не вошло в конечный ответ, хотя и присутствовало в промежуточных выкладках.)

Анализ вечного двигателя — это прием, который позволил нам кратчайшим путем достичь цели. Зато полученная формула имеет универсальный характер: для данной жидкости давление паров зависит не только от температуры, но и от кривизны поверхности.

Пусть теперь поверхность раздела имеет вогнутую форму. Установив в нашем *perpetuum mobile* смачиваемый капилляр, мы немедленно получаем результат, в котором добавка Δp имеет противоположный знак:

$$p_2(r) = p^0(T) - \frac{2\sigma}{r} \frac{q^0(T)}{q_{ж}}.$$

При не слишком малых радиусах кривизны наши соотношения эквивалентны более точному уравнению

$$p(r) = p^0(T) e^{\pm \frac{2\sigma}{r} \frac{M}{q_{ж}RT}},$$

полученному в 1871 году лордом Кельвином. Радиус кривизны берется со знаком «+» для выпуклой поверхности и со знаком «-» для вогнутой.

Можно найти характерное для данной жидкости значение радиуса кривизны, при котором поправка к давлению становится сравнима с давле-

нием пара над ровной поверхностью:

$$r_0(T) = \frac{2\sigma}{p^0(T)} \frac{q^0}{q_{ж}} = \frac{2\sigma M}{q_{ж}RT} = \frac{2\sigma V_{ж}}{RT}$$

(здесь $V_{ж}$ — молярный объем жидкой фазы). Величина r_0 зависит только от температуры, ибо функциями температуры являются σ и $V_{ж}$.

Первые числовые оценки

Давайте обсудим величину обнаруженного эффекта и выясним, играет ли он сколь-нибудь заметную роль в реальной жизни. В таблице приведены значения σ , $q_{ж}$, q^0 , p^0 и r_0 для воды при различных температурах. На первый взгляд кажется, что радиус r_0 уд-

Таблица

T, K	$\sigma \cdot 10^5, Дж/м^2$	$q_{ж} \cdot 10^3, кг/м^3$	$q^0 \cdot 10^5, кг/м^3$	$p^0, Па$	$r_0 \cdot 10^9, м$
273	75,5	1,00	4,88	611	1,2
293	72,5	1,00	17,3	$2,33 \cdot 10^3$	1,1
373	58,8	0,96	598	$1,013 \cdot 10^5$	0,7

ручающе мал, просто ненаблюдаем (ведь он в несколько сот раз меньше длины волны видимого света). Однако шарик такого размера содержит

$$N(r_0) = \frac{4}{3} \pi r_0^3 q_{ж} \frac{N_A}{\mu} \sim 10^2 \text{ молекул воды}$$

($N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро). Нельзя не порадоваться этому результату, и вот почему.

При выводе основной формулы мы неявно предполагали, что система является макроскопической. Говорить о поверхностном натяжении и давлении паров можно только при условии, что искривленный участок поверхности содержит достаточно большое количество молекул. Полученное значение $N(r_0)$ свидетельствует, что это справедливо практически для всех $r > r_0$.

Подумаем, где же могут практически проявиться свойства искривленных менисков? Разумеется, безнадежно пытаться вытянуть одиночный капилляр радиуса r_0 . Но в нашем случае можно обойтись и менее экзотическими средствами.

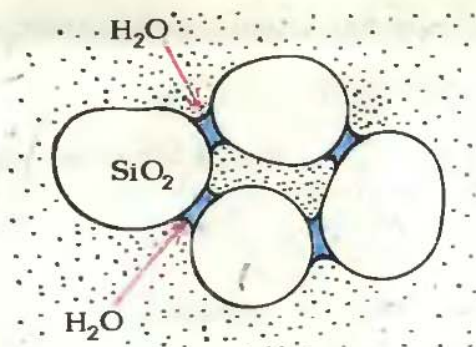


Рис. 4. Силикагель высушивает окружающий воздух. Влага собирается в узких промежутках между зернами.

Заметим прежде всего, что вовсе не обязательно иметь правильную капиллярную сеть, можно попробовать воспользоваться пористым веществом. Примером могут служить силикагели — материалы, состоящие из спекшихся гранул SiO_2 — вещества, смачиваемого водой. Размеры гранул колеблются от $2 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-6} см, а промежутки между ними еще меньше, порядка r_0 (рис. 4). Если водяные пары могут беспрепятственно проникать в пространство между зернами, то над таким веществом давление паров должно уменьшиться в несколько раз. С помощью силикагелей удастся создавать сухую атмосферу для хранения гигроскопичных веществ, защиты металлов от коррозии. Силикагели можно эффективно использовать для очистки воздуха от газов и от других примесей как в промышленных установках, так и в бытовых, например в кухонных воздухоочистителях.

Реальная значимость воображаемой поверхности

Другой пример влияния границы раздела на свойства системы жидкость — пар мы встретим там, где эта граница еще не образовалась, а именно — в пересыщенном паре.

Если насыщенный пар контактирует с жидкостью, то охлаждение или сжатие неминуемо приводят к конденсации. Состояния такой системы описываются точками $p^0(T)$ фазовой диаграммы (см. рис. 1). Однако, когда жидкая фаза отсутствует, изотерми-

чески сжимаемая пары или же охлаждаемая их при постоянном объеме, можно их перенасытить. Формула (*) позволяет лучше понять, что это значит.

Пары, давление которых превосходит $p^0(T)$, будут насыщенными по отношению к капелькам радиуса

$$r(p) = \frac{2\sigma}{p - p^0(T)} \frac{q^0}{q_{\text{ж}}} = \frac{p^0(T)}{p - p^0(T)} r_0(T).$$

Такие капли называются критическими зародышами. Напомним, что капельки меньших размеров охотно испаряются.

Количество молекул внутри зародыша равно

$$N(r) = \left(\frac{p^0}{p - p^0} \right)^3 N(r_0).$$

Если степень пересыщения водяного пара составляет 10 % ($\frac{p - p^0}{p^0} = 0,1$), то

$N(r) \sim 10^5$ молекул. В газовой фазе такое же количество молекул занимает объем в несколько тысяч раз больший, чем в жидкой. Легко видеть, что образование критического зародыша тут весьма затруднено, так как едва ли молекулы пара вдруг захотят так сильно «потесниться». Поэтому пересыщенный пар может «застрять» в своем энергетически невыгодном, так называемом метастабильном состоянии довольно надолго.

В действительности процесс конденсации проходит немного по-другому. Попробуем оценить характерный размер капелек, с которых начинается образование тумана и выпадение ночной росы. Предположим, что накануне вечером влажность воздуха была 100 %, т. е. парциальное давление пара в воздухе было $p^0(T_v)$, где T_v — вечерняя температура. К утру температура понизилась на ΔT градусов. При температуре $T_y = T_v - \Delta T$ пар, имеющий давление $p^0(T_v)$, — пересыщенный, ведь давление насыщенного пара убывает с температурой, и $p^0(T_v) > p^0(T_y)$.

Чтобы определить размер зародыша в этих условиях, нам надо прежде всего знать зависимость давления насыщенного пара от температуры. Эта связь задается уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dp^0(T)}{dT} = \frac{q}{T(V_n - V_{ж})}.$$

Здесь q — молярная теплота испарения данной жидкости, $V_{ж}$ и V_n — молярные объемы жидкости и ее насыщенного пара.

Значит, при уменьшении температуры на ΔT давление превысило равновесное на

$$\Delta p = \frac{q}{T_n(V_n - V_{ж})} \Delta T,$$

и радиус критического зародыша —

$$r \approx \frac{2\sigma}{q} V_{ж} \left(\frac{T}{\Delta T} \right).$$

Для начальной температуры 293 К ($\sigma = 72,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м², $q = 44,0 \times 10^3$ Дж/моль) при типичном суточном перепаде температур примерно в 5 градусов это даст $r \approx 3r_0$.

Как мы теперь понимаем, образование чисто флуктуационным путем зародыша, содержащего $N \approx 6 \cdot 10^3$ молекул, маловероятно. Приходится сделать вывод о существовании какого-то механизма, облегчающего конденсацию.

Древние греки учат

Герой мифа о Золотом Руне Язон засеял по приказанию царя Колхиды Ээта драконовыми зубами поле Ареса. (Нам привычнее римский вариант последнего имени — Марс.) Коварный замысел Ээта открылся, когда появились всходы: семена проросли вооруженными воинами, готовыми броситься в бой с любым появившимся противником. Язона спасла хитрость, подсказанная волшебницей Медеей. Брошенный в середину поля камень отвлек внимание воинов, и они повернули оружие друг против друга.

Примерно так выглядит удлиненная картина разрушения метастабильной фазы. В любой реальной среде всегда есть какие-нибудь неоднородности. В лабораторном сосуде ими могут быть дефекты или загрязнения стенок, в атмосферном воздухе — микроскопические пылинки. При охлаждении конденсация начнется именно вблизи этих центров, которые играют роль зародышей и стимулируют переход в стабильную фазу. Поэтому метаста-

бильные состояния редко наблюдаются в естественных условиях. Их лабораторное изучение требует чрезвычайно тщательной подготовки, ибо чем дальше находится система от положения равновесия, тем меньшие неоднородности и дефекты становятся опасны.

Взгляд с высоты

Попробуем немного отвлечься от жизненного, но чересчур конкретного примера и обобщить наши результаты. Оказывается, они имеют отношение не только к рассмотренному переходу газ — жидкость, но и практически ко всем фазовым переходам I-го рода^{*)}. По сути дела речь идет об эффектах, обусловленных дополнительной энергией на границе раздела фаз. При небольшой неравновесности фазовый переход может начаться только вблизи чужеродных дефектов, а критический размер зародыша обратно пропорционален степени отклонения от равновесия. Вот поэтому росным летним утром в воздухе нет ни пылинки, а зимой мороз украшает инеем мельчайшие веточки.

Такая чувствительность метастабильных состояний к присутствию зародышей нашла практическое применение. Долгое время для регистрации элементарных частиц применялась камера Вильсона, в которой рабочим веществом служили переохлажденные пары какой-нибудь жидкости. Прохождение сквозь камеру заряженной частицы вызывало конденсацию и делало след частицы видимым. Сейчас камеру Вильсона сменили более чувствительные пузырьковые камеры. В них используют для регистрации более плотную среду — перегретую жидкость (например жидкий водород). В ней треки частиц

^{*)} Фазовыми переходами первого рода называют переходы из одного фазового состояния в другое, при которых скачком меняются такие характеристики вещества, как плотность, концентрация; в единице массы при этом выделяется или поглощается вполне определенное количество теплоты. К таким переходам относятся испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация и конденсация в твердую фазу и т. п.

проявляются в виде цепочек пузырьков (водород вскипает).

Другой пример — это выращивание высококачественных монокристаллов. Небольшой монокристалл-затравку погружают в почти равновесный расплав, где он становится единственным кристаллизационным центром. (В отсутствие затравки удастся охладить расплав до $T \approx 0,5 T_{\text{плавления}}$, прежде чем начнется кристаллизация. Но, увы, расплачиваться за высокое качество кристалла приходится длительным временем роста. Чтобы вырастить большой монокристалл, нужно несколько недель, а то и месяцев.

Заключение, но не финал

Прежде чем поставить точку, выясним еще один вопрос. До сих пор мы обсуждали, с чего начинается образование капель. Но когда оно заканчивается? Почему утром все росинки так похожи? Что останавливает их рост? Ведь мы убедились, что чем больше радиус капли, тем охотнее она «пьет». По-видимому, существует какой-то дополнительный фактор, определяющий максимальный размер.

Слишком далеко искать не нужно. Дело в том, что мы пока нигде не учитывали действие на росинки силы тяжести. Однако сплюснутая форма крупных капель словно намекает, что это не всегда допустимо.

Попробуем оценить, до каких пор можно пренебрегать гравитационной энергией. Для сферической капли она равна

$$E_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g r$$

и, будучи пропорциональна r^4 , неминуемо должна превзойти поверхностную энергию $E_s = 4\pi r^2 \sigma$ при увеличении r .

Чтобы найти предельное значение радиуса, приравняем энергию росинки суммарной энергии двух «половинных» капель, на которые она могла бы распасться:

$$\begin{aligned} E(1) &= 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^4 \rho g = \\ &= 2 \left(4\pi \left(\frac{r}{\sqrt[3]{2}} \right)^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r}{\sqrt[3]{2}} \right)^4 \rho g \right) = 2E\left(\frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

($r/\sqrt[3]{2}$ — радиус «половинной» капли). Отсюда следует, что

$$r_{\text{max}} = \sqrt{\frac{3\sqrt[3]{2}\sigma}{\rho g}} \approx 0,5 \text{ см.}$$

На первый взгляд — многовато для росинки. Но, разумеется, мы не учли всех факторов. В частности, размер капли зависит от того, на какой поверхности она образуется, насколько смачиваема эта поверхность водой. Да и, кроме того, слишком большие капли просто не могут удержаться на листьях и травинках и скатываются с них. Однако по порядку величины приведенная оценка вполне достоверна.

Тут, пожалуй, стоит прервать наш рассказ. Не потому, что он завершен, завершилась история одной только росинки. Но даже в этой капле воды мы видим, что в науке никакой шаг не бывает последним.

За каждым ответом подстерегает вопрос: что же дальше?

*У капель — тяжесть запонок,
И сад слепит, как плёс,
Обрызганный, закапанный
Мильоном синих слёз.*

Б. Пастернак

