

Шабалин Л.И.

ФИЗИКУ ПОВЕРХНОСТИ

Новосибирск 2007

УДК 539.1 (502.5)

Шабалин Л. И. Введение в молекулярную физику поверхности. — Новосибирск, 2007. — 256 с.

В этой, уже десятой книге, посвященной поверхностным явлениям, автор суммирует результаты своих исследований по молекулярной физике поверхности. Главной целью исследований является разработка идеи о существовании в природе неизвестной науке силы, названной сила разуплотнения поверхностного слоя (СРПС) жидких, твердых и газообразных веществ, являющейся фундаментальным явлением природы.

Книга предназначена для широкого круга специалистов в областях естественных и технических наук, работы которых связаны с процессами на поверхности веществ.

In this already tenth book, devoted surface phenomena, the author summarizes the results of his investigations of molecular physics of surface. The main purpose of the investigations is elaboration of the idea about existence in the nature of unknown to the science force called force of decondensation of the superficial layer (FDSL) of liquid, solid and gaseous substances, which is the fundamental phenomenon of the nature.

The book is intended for broad association of specialists in spheres of natural and technical sciences, works of which is connected with processes on the surfaces of substances.

© Л. И. Шабалин,
2007

ВВЕДЕНИЕ

В этой книге я суммирую результаты своих исследований по молекулярной физике поверхности, проводившихся в течение многих лет и изложенных в 9 ранее опубликованных книгах и ряде статей (Шабалин, 1995-2006). Главная цель исследований -- разработка идеи существования в природе неизвестной науке фундаментальной силы, которую я назвал молекулярно-кинетической силой *разуплотнения поверхностного слоя (СРПС)* жидких, твердых и газообразных веществ. Сущность ее заключается в том, что в период образования новых участков поверхностного слоя веществ эти участки разуплотняются и расширяются с силой, равной силе температурного расширения для веществ в целом (температурная составляющая — Т-СРПС) и с силой осмотического давления для растворенных в них веществ (осмотическая составляющая — О-СРПС). Эта сила создается в результате своеобразных особенностей теплового молекулярно-кинетического движения молекул (атомов, ионов) во время возникновения новых поверхностей веществ (увеличения поверхности жидкости при ее растекании, появления трещин в твердом теле, обтекания газами твердых тел и т.д.). Благодаря ее действию поверхностный слой приобретает такие важнейшие свойства, как осмос, поверхностное натяжение, гетерогенный катализ, трение, спекание, адсорбция, поверхностная диффузия, растворение, кристаллизация, горение и т.д. Кроме того он играет большую роль в геологических и биологических процессах. Первые элементы этой идеи мной были высказаны около 15 лет назад и в последующем я развивал ее дальше, проводил эксперименты, сопоставлял с существующими теориями образования поверхностного слоя веществ, анализировал действие СРПС в природных условиях и в технике, искал практическое применение. В связи с тем, что по профессии я геолог (доктор геолого-минералогических наук), то, с одной стороны, к сожалению, мне не удалось дать количественное физико-математическое обоснование СРПС, которое еще ждет соответствующих специалистов, но, с другой стороны, именно в ходе изучения геологических процессов и возникла эта идея и сначала она разрабатывалась применительно к ним. Изложение теории СРПС мной дано пока только в качественном варианте. Поскольку действие СРПС — это по существу вся молекулярная физика поверхностного слоя веществ, поэтому и книга имеет соответствующее название. Практически на основе этой теории мной разработан и запа-

тентован способ предотвращения катастрофических землетрясений и предложена молекулярно-кинетическая концепция рудо- и магнообразования.

ЧАСТЬ 1. ГАЗЫ

Глава 1. СВЕДЕНИЯ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

1.1. Давление

В газах молекулы (или атомы) совершают хаотическое беспорядочное броуновское движение и упруго соударяются друг с другом, не теряя энергии при соударении. Эта энергия заложена в них самой природой. При нормальных температурах скорость этого движения, например для молекул воздуха порядка около 500 м/сек. Нетрудно себе представить, что количество соударений между молекулами, находящимися друг от друга на незначительных расстояниях чрезвычайно велико и по расчетам составляет около 10^{10} раз в секунду. Давление создается за счет ударов всех молекул о стенку сосуда. Каждая молекула при соударении с ней создает определенное давление.

При этом следует обратить внимание, что в создании этого давления участвуют не только те молекулы, которые непосредственно ударяют о стенку, а практически все молекулы присутствующие в объеме сосуда. Масса молекул в процессе многочисленных хаотических соударений друг с другом создает своеобразный решетчато-пружинный механизм, который давит на стенки сосудов. В нем каждая молекула как бы соединена с соседними своеобразными пружинками, которые действуют только на расширение. Они с тем большей силой создают давление, чем ближе молекулы располагаются друг к другу, как это происходит в газе находящемся под большим давлением. Молекулы в этом механизме связаны друг с другом через взаимные соударения. Чем они ближе друг к другу, тем чаще они соударяются между собой и тем большее давление создает этот механизм на стенки сосуда.

Кроме этого отталкивающего механизма, между молекулами действует еще и другой противоположно действующий, т.е. притягивающий механизм. Он создается за счет действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения молекул друг к другу на определенных достаточно близких расстояниях, сопоставимых с размерами молекул. Поэтому существует понятие о так называемом идеальном газе и реальном газе. К первому относится разреженный газ с достаточно большой длиной свободного пробега молекул, значитель-

но большей радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил. Поскольку молекулы в нем довольно далеко располагаются друг от друга, то соударения между ними относительно редки. Имея в виду, что на соударения они тратят времени примерно в 1000 раз меньше, чем на свободный полет, то те редкие случаи сближения в период соударения, когда молекулы испытывают взаимное притяжение, практически не оказывают влияние на силу отталкивания молекул друг от друга. Но как только давление, т.е. плотность молекул начинает возрастать и их сближение и соударение становятся все более частыми, так фактор взаимного притяжения ван-дер-ваальсовыми силами начинает играть все более заметную роль и, соответственно, изменение общего давления несколько отклоняется в сторону ослабления от того уровня, который существовал в разреженных газах. Эти газы называют реальными газами и в формулы вводятся соответствующие поправки. Чем больше плотность газов, тем больше возрастает сила их взаимного притяжения, вплоть до преобладания последней на очень близких расстояниях и образования в этом случае плотной массы жидкости и затем твердого тела.

1.2. Температура

Температура нашими органами чувств определяется как «горячее» или «холодное». Она отградуирована по точке замерзания воды — 0° С и кипения воды — 100° С. Организм человека осуществляет комфортную жизнедеятельность только при температуре 36,6° С. Если его касается предмет нагретый выше этой температуры, то жизнедеятельность клеток кожи в точке касания отклоняется от нормальной и нервная система сигнализирует об этом как «горячо». Касание предмета или газа с более низкой температурой также фиксируется организмом как не нормальное — «холодно». Очень низкие или высокие температуры, особенно приданные большим площадям тела, могут полностью разрушить жизнедеятельность биологических клеток вплоть до гибели организма, который сопротивляется этому всеми своими внутренними возможностями.

Температура определяется энергией движения молекул — $\frac{mV^2}{2}$, т.е. скоростью их движения и массой. Чем больше возрастает один из этих параметров или оба они вместе, тем выше температура. Физически для живого организма это означает, что более тяжелые молекулы и с большими скоростями наносят в про-

цессе своего движения гораздо большие нарушения в жизнедеятельности биологических клеток в точке соприкосновения, чем более легкие и с меньшими скоростями. Поэтому организм фиксирует это как более высокую температуру. Это понятно и из обычной жизни. Чем больше скорость и вес брошенного камня, тем больший вред он причинит человеку, если попадет в него.

Температура передается от одного нагретого вещества к другому путем передачи кинетической энергии движения молекул в местах соприкосновения веществ. Молекулы более энергично двигаются, соударяясь с молекулами другого вещества в этих местах, как бы подталкивают их, заставляя их также двигаться с большей скоростью, а те, в свою очередь передают этот импульс движения соседним молекулам. Так что постепенно фронт нагревания продвигается и охватывает все более холодное вещество. Само нагретое вещество, передав часть энергии движения молекул, охлаждается, так как она перераспределяется поровну между двумя веществами в большем объеме.

Температура в газах может возрастать или уменьшаться также в результате таких физических процессов, как их сжатие и расширение или в эффекте Джоуля-Томсона. Рассмотрим эти процессы детальнее, что позволит потом объяснить молекулярно-кинетический механизм тепловых явлений в поверхностном слое веществ.

Известно, что при адиабатическом сжатии газа, т.е. без обмена теплом с окружающей средой, происходит его нагревание, а при расширении — охлаждение. Термодинамически это объясняется работой сил, связанных с изменением давления газа. При сжатии работа совершается внешней механической силой и за счет этого растет внутренняя энергия, а значит и температура газа. При расширении газа работа совершается за счет его собственной внутренней энергии, поэтому температура его снижается. Это в равной мере относится как к идеальному, так и к реальному газу.

Молекулярно-кинетический механизм изменения температуры при этих процессах, например А. К. Кикоин и др. (1963) объясняют следующим образом:

«Представим себе сосуд с газом в виде цилиндра с поршнем (рис. 1). Пусть поршень поднимается вверх со скоростью V (газ расширяется). Рассмотрим некоторую молекулу, движущуюся со скоростью c в том же направлении, что и поршень. Если скорость этой «догоняющей» поршень молекулы относительно стенок сосуда равна c , то относительно поршня ее скорость равна $c - V$. После того, как наша молекула «догонит» поршень и произойдет уп-

ругий удар, ее скорость относительно поршня должна остаться прежней $c - V$, хотя теперь она движется не вслед за поршнем, а от него. Это значит, что скорость ее относительно стенок сосуда должна быть меньше прежней на величину $c - 2V$. Таким образом, все молекулы, сталкивающиеся с движущимся поршнем, отражаются от него с меньшей, чем до удара скоростью. Это и приводит к уменьшению средней скорости молекул, а следовательно, и к понижению температуры. Таким образом, при обратном движении поршня, должно произойти повышение температуры» (с. 129).

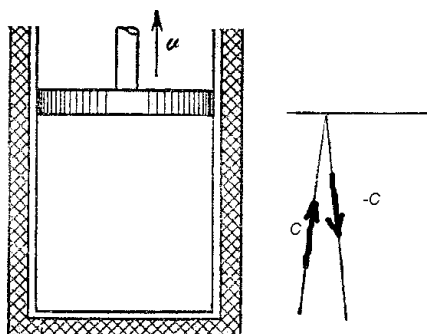


Рис. 1. Схема распределения скоростей молекул газа при движении поршня вверх.

Проще говоря, авторы представляют себе этот процесс примерно так: если бросать камень в бегущего человека, то он сильнее ударит человека бегущего навстречу камню и, наоборот, слабее, если человек бежит от камня в противоположную сторону.

Хотя логически эти представления кажутся верными, но не учитывается количественное различие скоростей движения поршня и молекул. Поршень движется, например со скоростью 0,5 м/с, а скорость молекул составляет около 500 м/с, т.е. в 1000 раз больше. Поэтому, если поршень замедляет скорость движения молекулы на 1 м/с, то величина эта настолько незначительна, что вряд ли может заметно сказаться на общей скорости движения молекул.

Я даю этим процессам иное молекулярно-кинетическое объяснение.

Главным фактором, определяющим температуру газа является кинетическая энергия, и в первую очередь скорость, с которой молекулы соударяются друг с другом, со стенками сосудов или с кожей человека. Эту скорость можно назвать скоростью соударения. Но кроме нее следует выделять еще среднюю скорость дви-

жения молекул при отскоке друг от друга и полном выходе за пределы действия ван-дер-ваальсовых сил, а также до входа в них обратно, т.е. это скорость их свободного полета, не связанная ни с какими притягивающими силами. Она может изменяться при нагревании или охлаждении газа и под влиянием этого также воздействовать на скорость соударения молекул. Зависит она от того, насколько далеко молекулы способны отдалиться друг от друга за пределы действия притягивающих их ван-дер-ваальсовых сил в зависимости от плотности газа.

Если представить себе газ, находящийся в двух сосудах под разным давлением, то главным различием будет разное расстояние между молекулами в более и менее плотном газе (рис. 2). Радиус, и значит, сфера ван-дер-ваальсового притяжения между ними в обоих сосудах одинакова. В менее плотном газе эти сферы при равномерности распределения молекул почти не перекрываются: после отталкивания друг от друга они обычно улетают за пределы сферы ван-дер-ваальсова притяжения. Следовательно, притяжение, тормозящее скорость их полета, сохраняется в подавляющем большинстве соударений по всей длине радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил (рис. 3). Поэтому средняя скорость движения молекул, следовательно и, кинетическая энергия максимально снижается в более разряженных газах.

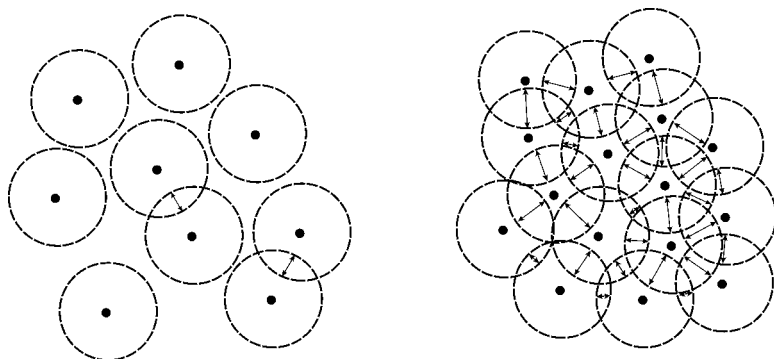


Рис. 2. Схема взаимного притяжения (стрелки) молекул (черные кружки) в газах с меньшим (слева) и большим (справа) давлением под действием ван-дер-ваальсовых сил (пунктир — сферы их действия)

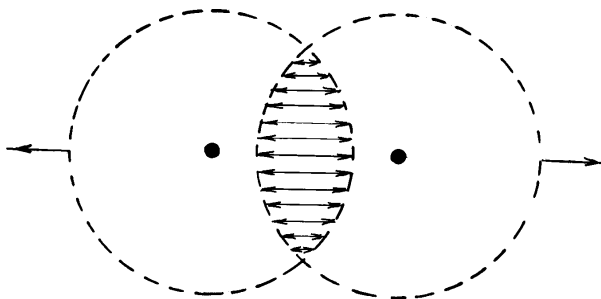


Рис. 3. Движение молекул (черные кружки) после отскока друг от друга. Пунктирные окружности — сферы действия притягивающих ван-дер-ваальсовых сил. В зоне перекрытия этих сфер стрелками показаны силы взаимного притяжения молекул

Если расстояние между молекулами уменьшается при повышении давления, то молекулы после соударения все чаще не удаляются друг от друга за пределы действия ван-дер-ваальсовых сил, а остаются внутри этого действия. Удалению препятствуют соседние молекулы, которые часто оказываются настолько близко от соударяющихся молекул, что отталкивают их назад, когда они еще не прошли весь радиус сферы действия этих сил. Молекулы при движении друг от друга после соударения снижают свою скорость не на всей длине радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил, а на более коротком его отрезке. Следовательно, при удалении друг от друга они встречаются с соседними молекулами и соударяются с ними на более высоких скоростях движения. Это создает эффект большей скорости соударения молекул в более плотном газе.

Значит, если сжимать газ поршнем в адиабатических условиях, то кинетическая энергия молекул должна возрастать в результате простого их сближения друг с другом. Возникает парадоксальное явление. По существу, абсолютная средняя скорость молекул не изменилась, никакая сила не способствует ускорению их движения. Например, как отмечалось выше, при передаче тепла от более нагретого вещества к менее нагретому молекулы первого с силой как бы подталкивают молекулы второго, ускоряя их движение. Здесь же ничего подобного нет, но увеличивается скорость, на которой молекулы встречаются и отскакивают друг от друга, так как в среднем сократился тормозящий путь действия ван-дер-ваальсовых сил. Это приводит к возрастанию скорости соударения молекул, т.е. энергии их движения и соответствующему росту тем-

пературы при сжатии в адиабатических условиях. Именно эта скорость и определяет температуру газа.

Если эти более плотно расположенные молекулы на таких скоростях соударяются со стенкой сосуда или кожей человека, то он почувствует более высокую температуру, чем температуру разреженного газа с меньшими скоростями взаимного соударения молекул. Чтобы выровнять температуру до той, что была до сжатия, газ надо охладить, т.е. снизить скорость, при которой молекулы соударяются друг с другом до скорости, с которой они встречались в газе до его сжатия.

Следует подчеркнуть, что это явление создает фактор близости молекул друг к другу, а не фактор увеличения частоты их соударения, так как их скорость в момент входа и выхода из сферы действия ван-дер-ваальсовых сил всегда одинакова. Но если близость молекул не позволяет им выйти из сферы действия этих сил, то скорость соударения будет больше, несмотря на постоянство средней скорости их свободного полета за пределами действия сил.

Если движением поршня переводить сжатый газ в более разреженное состояние, то произойдет обратный процесс. С увеличением расстояния между молекулами будет возрастать интервал того пробега молекул, который совершается в сфере действия притягивающих ван-дер-ваальсовых сил после каждого отскока молекул друг от друга, так как они сейчас будут пробегать всю длину радиуса действия этих сил, которые, следовательно, будут более длительное время тормозить движение молекулы и поэтому ее скорость на выходе из сферы будет меньше, чем в более плотном газе. Поэтому кинетическая энергия молекул уменьшится, что будет фиксироваться как снижение температуры газа.

Причем изменение температуры газа обусловлено действием не внешней механической силы, как при сжатии газов, а силы внутренней кинетической энергии расширяющегося газа. Та часть кинетической энергии, которой обладали молекулы в сжатом газе, была затрачена на преодоление сил притяжения между ними и соответствующее уменьшение скорости их движения. Внешне эта затрата энергии выражается в проявлении силы расширения газа, способной совершить механическую работу по передвижению поршня и поднятию на нем определенного груза. Чем больше давление, под которым находится газ, тем больше сила, с которой он может совершить такую работу. Это связано с тем, что при сжатии газа молекулы все более сближаются и между ними упругие силы отталкивания все более возрастают, т.е. усиливается действие

решетчато-пружинного механизма, связывающего их. В отталкивании начинает участвовать все большее количество молекул в единице объема и каждая вносит свою долю в создание силы. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения между молекулами также усиливаются, стремясь уменьшить эту силу, но их влияние гораздо менее заметно, так как их увеличение по абсолютной величине не велико, в то время как увеличение количества молекул может достигать нескольких порядков в зависимости от степени сжатия. Можно так образно сказать, что газ при своем расширении возвращает ту механическую силу, которая была затрачена на его сжатие.

Чтобы сохранить температуру прежней, разреженный газ надо нагреть, т.е. увеличить среднюю скорость молекул до той, на которой они соударялись в более плотном газе. В этом случае средняя скорость движения молекул разреженного газа будет повышена, так как им придана дополнительная энергия.

В том случае, если газ расширяется в вакуум, т.е. без создания какой-либо работы в виде поднятия груза, то молекулы мгновенно оказываются в вакууме и практически не соударяются друг с другом, а только со стенками сосуда. Это значит, что они имеют совершенно ту же скорость соударения, которой они обладали в сжатом газе, так как оказались мгновенно в пустом пространстве. Они соударяются с этими скоростями только со стенками сосуда и поэтому стенки сосуда или термометра имеют ту же температуру, что и была до расширения газа. Если же расширение газа производить постепенно, т.е. сдерживать его, приложив определенную силу, то молекулы в процессе взаимного соударения постепенно понизят свою скорость и, соответственно, температуру газа.

Таким образом, при одной и той же температуре средние скорости движения молекул в плотном газе меньше, чем в более разреженном газе, хотя соударяются они друг с другом и со стенками сосудов на одинаковых скоростях. Это подтверждается тем, что для конденсации газа и превращения его в жидкость надо газ охладить до низких температур, т.е. снизить среднюю кинетическую энергию движения молекул настолько, чтобы они уже не смогли удалиться из сферы притяжения ван-дер-ваальсовыми силами и соединились вместе, образовав жидкости. Наоборот, чтобы конденсированные, т.е. жидкие вещества перевести в газы, надо их нагреть до критической температуры. По мере нагрева средняя скорость молекул и, следовательно, кинетическая энергия возрастают, вещества начинают расширяться и переходят в газообразное состояние. Значит если в жидкостях (в твердых веществах)

скорость молекул меньше, чем в их газообразных фазах, то совершенно очевидно следующее: по мере перехода к более плотному газу (с повышенным давлением) при одной и той же температуре средняя скорость движения молекул замедляется, и это замедление достигает максимума, когда газ преобразуется в плотную жидкость.

С позиции термодинамики это объясняется уменьшением внутренней энергии газа за счет возрастания потенциальной энергии, связанной с более сильным ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул.

Основываясь на этих представлениях можно дать молекулярно-кинетическое объяснение эффекта Джоуля-Томсона. Сущность эффекта заключается в том, что газ при достаточно большом, но постоянном давлении вынуждают протекать через теплоизолированную пористую перегородку или через узкое отверстие (дроссель) в сосуд с меньшим давлением газа. Это значит, что протекание газа происходит адиабатически, т.е. без обмена теплом с внешней средой. Газ, проходя дроссель, расширяется. Для того чтобы течение газа было стационарным, т.е. происходило при постоянных значениях давлений, по обе стороны дросселя, необходим компрессор, который поддерживал бы постоянную разность давлений.

Расширение газа после прохождения дросселя сопровождается изменением его температуры, причем она может как понижаться, так и повышаться. Во время дросселирования при комнатной температуре наиболее легких газов (водород и гелий) температура повышается, а более тяжелых газов (кислород, азот, углекислый газ и др.) -- понижается.

Термодинамически изменение температуры объясняется тем, что при расширении газа увеличивается расстояние между молекулами и, следовательно, совершается внутренняя работа против сил взаимодействия между молекулами. За счет этой работы изменяется кинетическая энергия молекул, а, значит и температура газа.

При знакомстве с литературой я обнаружил, что в науке отсутствует собственно молекулярно-кинетическое объяснение дроссельного эффекта. По-видимому, я впервые даю такое объяснение на основе вышеизложенных представлений о причине температурных изменений при сжатии и расширении газов.

Сжатый газ, проходя дроссель, попадает в атмосферу пониженного давления и расширяется. Значит медленнее двигающиеся молекулы сжатого газа попадают в разреженную атмосферу, где

их скорости должны быть выше при той же температуре, как показано выше. Но если их скорости ниже нормальных для этого разреженного газа, значит газ определяется как более охлажденный. Это происходит в более тяжелых газах при умеренной температуре. Но почему же при выходе из дросселя нагреваются более легкие газы — водород и гелий?

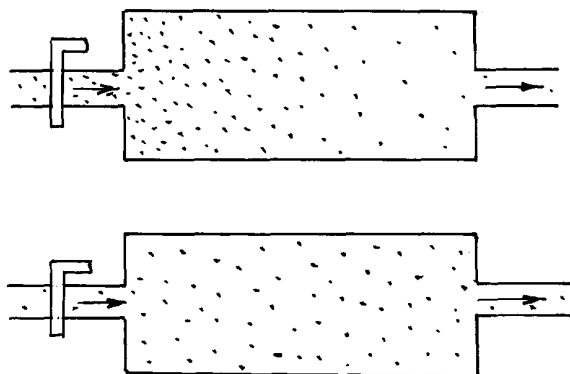


Рис. 4. Схема действия дроссельного эффекта с понижением температуры (вверху), когда создается градиент давления (концентрации) в сосуде при температуре ниже температуры инверсии и с повышением температуры (внизу), когда градиент давления в сосуде отсутствует при температуре выше температуры инверсии

По моему мнению, главная причина этого - различная скорость движения легких и тяжелых молекул. Известно, что скорость молекул водорода в несколько раз выше скорости молекул азота при одной и той же температуре. Когда молекулы азота переходят дроссель, то вследствие их невысокой скорости в этом объеме создается заметный градиент давления вдоль стенок сосуда (рис. 4). Вблизи дросселя давление практически равно давлению сжатого газа и оно постепенно уменьшается по мере удаления от него. Этот градиент давления поддерживается стабильным за счет действия компрессора. Но в пределах этого стабильного фронта все молекулы газа непрерывно двигаются, переходя из зон с повышенным давлением в зоны с пониженным давлением. Если выделить два смежных объема газа поперек фронта с меняющимся давлением, то можно представить себе, что каждая молекула, переходя из зоны повышенного давления в зону с пониженным давлением попадает в условия, когда ее кинетическая скорость ока-

зывается аномально низкой для этой зоны. Поэтому здесь газ должен иметь более низкую температуру, т.е. фиксироваться термометрами, как более охлажденный. Такое явление происходит в любой бесконечно малой зоне и поэтому весь газ в целом охлаждается.

Если скорость молекул газа, таких как водорода и гелия очень высокая, то создание градиента давления практически невозможно. Быстродвигающиеся молекулы, проходя дроссель, мгновенно выравнивают давление газа во всем этом объеме. Значит каждая порция газа, попадая сюда, мгновенно увеличивает концентрацию молекул, причем раньше, чем компрессор отсосет отсюда газ и доведет его до прежней стабильной плотности. Поэтому плотность газа сначала увеличивается и соответственно он нагревается, как это происходит при его сжатии поршнем.

Тяжелые газы при дросселировании также могут нагреваться. Но это происходит, если они предварительно нагреты до более высоких температур, называемых температурами инверсии. Например, для кислорода такой температурой является 893°K . Здесь начинается влияние фактора высоких скоростей движения молекул, когда исчезает градиент давления в разреженном газе и дроссель начинает работать на его сжатие, подобно тому как поршень сжимает газ.

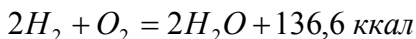
Значит, причиной дроссельного эффекта с понижением температуры является сила, создаваемая внутренней энергией расширяющегося газа, как и при расширении газа под действием движущегося поршня. Действие этого же эффекта с повышением температуры также связано с силой внутренней энергии газа, но в этом случае она направлена на сжатие разреженного газа силой давления более плотного газа.

Следует отметить, что действием определенных сил обусловлено изменение температуры и в химических, ядерных процессах и адсорбционных явлениях.

Химические процессы можно показать на примере реакции кислорода и водорода.

Кислород — очень активный реагент, взаимодействующий с большинством химических элементов на Земле, образуя окислы. Причиной такой активности является ярко выраженная способность соединяться с атомами других веществ, т. е. как бы склеиваться с ними при соударениях. Это называется сродством элемента к кислороду. При соединении этих атомов с кислородом в большинстве случаев выделяется тепло, т. е. это экзотермические

реакции. Причину появления теплоты можно видеть на примере простейшей реакции водорода с кислородом:



В этой реакции более легкие и, значит, более быстро движущиеся молекулы водорода и кислорода, объединяясь в процессе соударения, образуют более тяжелую молекулу воды, скорость которой после своего образования столь же высока, как и та, с которой двигались ранее ее составные части. Но эта скорость аномально высока при тех температурах, при которых происходит реакция. Это аномалия фиксируется термометрами как резкое повышение температуры в процессе реакции, носителем которого являются молекулы воды, после реакции движущиеся с высокими скоростями.

Здесь происходят два явления — соединение молекул водорода и кислорода в молекулу воды и затем переход этой молекулы в состоянии аномально высоких скоростей и энергий. Это подобно процессам при сжатии газов — сначала их сжатие, а затем возникновение аномальных условий, когда их температура повышается.

Подавляющее большинство химических реакций, идущих с усложнением молекул, т. е. с образованием из легких более тяжелых, сопровождается выделением тепла — экзотермические реакции. Тогда как обратный процесс распада молекул на более легкие связан с поглощением теплоты — эндотермические реакции. Более тяжелые молекулы движутся с медленными скоростями. Но при их распаде на более легкие молекулы — эти продукты реакции также продолжают двигаться с этими же медленными скоростями, что аномально для них при тех же температурах, при которых начала осуществляться реакция, ведь скорости движения этих более легких частиц должны быть в этих условиях выше. Но существующие невысокие скорости уже фиксируются термометрами как понижение температуры реагирующей смеси.

Очень интересный пример такого рода изменения дают реакции с водородом, в частности, описанные в учебнике Ф. А. Валькова (1963). При наблюдении за горением электрических лампочек одинаковой мощности, заполненных водородом и другими газами, было замечено, что в первых нить накаливания светится тусклее, а стеклянная оболочка нагревается сильнее, чем во вторых. Этого собственно и следовало ожидать, так как теплопроводность водорода, молекулы которого имеют большую скорость,

выше теплопроводности других газов с более массивными молекулами. Поэтому отдача теплоты нитью происходит сильнее в лампочках, наполненных водородом, чем другими газами. Но когда стали производить количественные измерения, то оказалось, что теплота оттекает от нити во много раз быстрее, чем следовало бы ожидать, исходя из скорости движения молекул водорода. На основании этих наблюдений был сделан вывод, что у поверхности нити происходит распад молекул водорода на атомы, идущий с поглощением теплоты, а на стенках стеклянной оболочки лампочки — соединение последних в молекулы, сопровождающееся выделением теплоты. Эти процессы были использованы с целью получения пламени атомного водорода в специальной горелке. Водород, проходящий через электрическую дугу, образованную двумя вольфрамовыми электродами, диссоциирует на атомы. Образующийся атомный водород, попадая на твердую поверхность, которую надо расплавить, превращается в молекулярный, и при этом развивается температура свыше 4000°C , когда плавятся даже самые тугоплавкие из металлов.

Ядерные реакции связаны обычно с делением тяжелых ядер урана. Под действием быстро летящих нейтронов ядра делятся на два ядра-осколка примерно половинной массы и заряда. Этот процесс сопровождается испусканием нескольких (двух-трех) нейтронов (рис. 5). Благодаря взаимному электростатическому отталкиванию осколки деления разлетаются в противоположные стороны, приобретая огромную кинетическую энергию (около 160 МэВ). Реакция деления происходит, таким образом, со значительным выделением энергии.

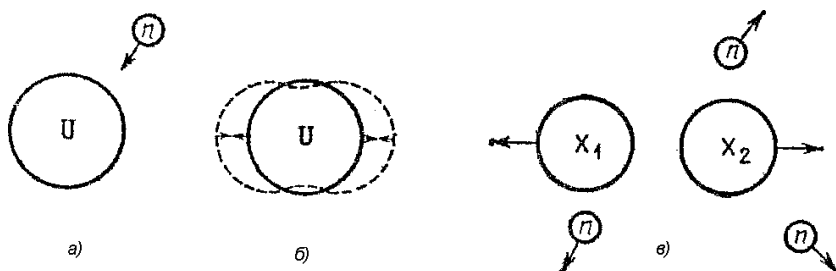


Рис. 5. Деление ядра урана под действием нейтронов: а) ядро захватывает нейтрон; б) удар нейтрона о ядро приводит последнее в колебания; в) ядро делится на два осколка; при этом испускается еще несколько нейтронов

Значит, в отличие от обычных химических реакций, где при образовании более легких частиц из первичных более тяжелых происходит понижение температуры, здесь осуществляется, наоборот, резкое повышение температуры. Это обусловлено тем, что кулоновские силы отталкивания ядерных частиц друг от друга настолько сильны при распаде ядер, что они сами способны мгновенно разогнать их осколки до больших скоростей, аномально высоких для них в тех условиях, что фиксируется как резкое повышение температуры.

Термоядерные процессы осуществляются до некоторой степени подобно обычным химическим реакциям, хотя и на другом уровне энергий. В недрах звезд или при взрыве водородных бомб ядерные частицы — четыре протона водорода — образуют ядро гелия, два позитрона и два нейтрона. Более тяжелое ядро гелия оказывается в состоянии тех же огромных скоростей движения, что и протоны водорода что выражается как резкое повышение температуры реакции.

Ряд обычных ядерных реакций также происходит в процессе образования легких частиц из более тяжелых. Например, при реакции α -частицы (т.е. ядра атома гелия) с бериллием образуется ядро углерода и нейтрон. Кинетическая энергия продуктов этой реакции больше на 5,7 МэВ кинетической энергии исходных ядер, что сопровождается выделением тепла.

При адсорбции атомов или молекул из газа на поверхность твердых веществ также выделяется тепловая энергия, образование которой обусловлено притяжением их к поверхности и удержанием там на некоторое время. Эти быстрые молекулы, притягиваясь к поверхности ван-дер-ваальсовыми силами, попадают в аномальные для них условия, где нормальная скорость молекул в условиях близости к поверхности гораздо ниже при той же температуре. Поэтому появление этих быстрых, можно сказать, «горячих» частиц фиксируется как повышение температуры поверхностного слоя, аналогично процессу сжатия газов. Чем сильнее эти частицы притягиваются, тем больше повышение температуры.

При десорбции частиц с поверхности происходит обратный процесс: из массы более медленно двигающихся вблизи поверхности частиц, некоторые переходят обратно в газовую среду, и разуплотняют слой адсорбированных молекул, поэтому он охлаждается.

Таким образом, существует два этапа в процессе создания тепловых явлений при сжатии и расширении газов, химических,

ядерных и термоядерных реакциях, при адсорбции и десорбции молекул на поверхности веществ, в дроссельном эффекте. Первый этап — это действие, т.е. работа определенных сил, а второй — возникновение в результате этого нового аномального состояния веществ, фиксируемого по изменению их температуры.

В целом можно сформулировать следующее молекулярно — кинетическое правило тепловых явлений:

изменение тепловой энергии веществ при физико-химических и ядерных процессах происходит под воздействием определенных сил: внешних механических сил при сжатии газов и внутренней силы кинетического движения молекул при их расширении, силы расширяющегося более плотного газа в менее плотном в дроссельном эффекте Джоуля-Томсона, сил соединения или разъединения частиц при химических, ядерных и термоядерных реакциях, ван-дер-ваальсовых сил притяжения частиц к поверхности или отталкивания от нее за счет избыточной кинетической энергии при адсорбционных явлениях, вслед за действием которых частицы оказываются в аномальных для той же температуры условиях кинетического движения, что фиксируется термометрами как соответствующее изменение температуры.

В последующих разделах это правило будет использовано для объяснения действия сил и тепловых явлений в процессе формирования поверхностного слоя веществ.

1.3. Вязкость

Вязкость газов, а также и жидкостей — это свойство, благодаря которому выравниваются скорости движения различных слоев газа. Выравнивание скоростей соседних слоев происходит благодаря тому, что из слоя газа с большей скоростью движения переносится импульс (количество движения) к слою, движущемуся с меньшей скоростью. Это свойство также как и передача температуры от одной части тела к другой связана с тепловыми движениями молекул. Если бы не было этого движения, газы и жидкости были сверхтекучими, т.е. не имеющими вязкости и трения. Но если при передаче температуры от более нагретого слоя его молекулы как бы подталкивают медленнее двигающиеся молекулы слабее нагретого слоя, ускоряя их тепловое движение, то вязкость обусловлена тем, что молекулы, совершая тепловые скачки, стремятся ускорить не тепловое движение молекул соседнего слоя, а увеличить скорость его движения относительно этого слоя. Для пони-

мания этого представим себе, что слой газа А движется относительно параллельного ему слоя В с большей скоростью (рис. 6).

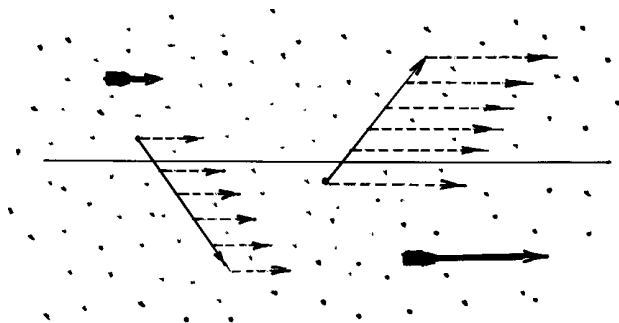


Рис. 6. Схема возникновения вязкости (внутреннего трения) на границе двух слоев газа или жидкости,двигающихся с разной скоростью относительно друг друга (жирные стрелки). Тонкие стрелки — скачки молекул из одного слоя в другой. Пунктирные стрелки — относительные скорости движения этих молекул вдоль границы слоев в то время, когда они совершают скачки.

Значит, любаядвигающаяся молекула, которая пересекает его и попадает в слой В движется с той же тепловой скоростью, с которой она двигалась до пересечения границы между ними (например 500 м/с). Эта тепловая скорость практически не изменяется, так как температура обоих слоев одинакова. Но молекула кроме теплового движения еще продолжает по инерции двигаться с той же скоростью, что и весь слой А относительно слоя В вдоль него (например, 2 м/с). Попадая в слой В с этой большей скоростью относительного движения, она сталкивается в продольном направлении с медленнеедвигающимися в этом же направлении (например, 1 м/с) молекулами этого слоя, как бы зацепляясь за них. Благодаря этому ускоряется относительное движение последних, а значит, и ускоряется движение всего слоя относительно другого. Так два смежных слоя оказываются тесно связанными в своем параллельном движении. Причем, чем больше быстреедвигающийся слой способен ускорить движение соседнего слоя, тем больше вязкость его.

Если представить себе обратный процессе, что молекула из более медленнодвигающегося слоя В попадает в более быстро продвигающийся слой А. Значит, она двигаясь медленнее уже в составе этого слоя и соударяясь с его молекулами, будет тормо-

зять его движение, стремясь сблизить с той скоростью, с которой двигается слой В. Таким образом, молекулы обоих смежных слоев в процессе обмена скоростями взаимного продвижения друг относительно друга, создают тесную взаимосвязь между слоями, которая выражается в виде вязкости, т.е. внутреннего трения.

Глава 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОВ

Проведем анализ молекулярной физики поверхности газов в контакте их с твердыми телами на примере ряда простейших моделей.

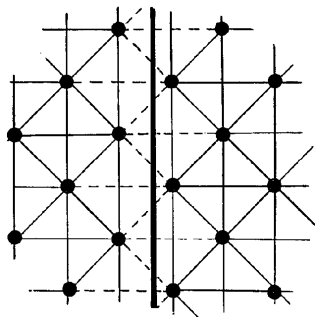
2.1 Объяснение поверхностных явлений на примере газа, в котором мгновенно появляется перегородка

Представим себе, что в закрытом сосуде с газом мгновенно появляется бесконечно тонкая перегородка, не создающая увеличения давления газа в целом в сосуде. Мгновенность появления такой перегородки соответствует тому случаю, когда глубинные слои газа подходят к его поверхности при увеличении объема сосуда; для жидкости это равнозначно периоду ее растекания. Все молекулы газа, оказавшиеся вблизи перегородки на расстоянии, меньшем длины свободного пробега каждой молекулы, в это первое мгновение со стороны (вернее, с обеих сторон) перегородки стали ближе к точке своего соударения, чем были до этого ранее, так как им еще надо было долететь до соседних, более далеко расположенных, молекул (рис. 7). Иначе говоря, средний свободный пробег каждой из этих молекул стал короче. А это значит, что все они начали испытывать состояние большей плотности и давления. Парадокс заключается в том, что фактически плотность газа у перегородки не изменилась, поскольку перегородка имеет бесконечно малую толщину и поэтому не уменьшает объем газа. Но сила давления газа проявляется через среднюю длину свободного пробега: чем она меньше, тем больше давление. Например, одна молекула внутри пустоты диаметром только немного больше диаметра молекулы будет соударяться в процессе своего движения со стенками этой пустоты огромное количество раз и создавать этим большое давление на стенки. Но внутри пустоты диаметром 1 м эта молекула будет соударяться со стенками гораздо реже и создаст на них ничтожное давление. Количество молекул в обоих случаях не изменилось, а давление резко различается за счет разной длины свободного пробега, от которой оно и зависит непосредственно. Именно от среднего расстояния свободного пробега молекул зависит величина создаваемого ими давления, и если что-то уменьшает или увеличивает это расстояние, то изменение давления от этого и зависит, в том числе и от плотности молекул в единице объема. Но, как отмечено выше, плотность является не единственным фактором, способствующим изменению среднего пробега молекул и давления газа. Близость каждой мо-

лекулы к стенке также создает для каждой молекулы состояние, когда средняя величина ее свободного пробега сокращается.

Молекулы, оказавшиеся вблизи перегородки в условиях более короткого среднего пробега (а значит, в состоянии большей плотности и сжатия), должны удаляться от нее в объем газа, где средний их пробег больше. За счет этого будет создаваться разуплотнение молекул в пристеночном слое, его объем будет стремиться к увеличению, и за счет этого будет возникать давление на стенку и прилегающий объем газа. Причем, чем ближе молекулы оказываются к стенке, тем короче расстояние их свободного пробега до нее, тем большую плотность они будут испытывать и тем большее разуплотнение создавать.

Рис. 7. Сокращение длины свободного пробега молекул в газе с обеих сторон перегородки (жирная линия) в случае мгновенного появления стенки и создания ею эффекта повышенной плотности распределения молекул вблизи нее. Пунктирные линии — сокращенные у перегородки длины свободного пробега молекул, сплошные — полные длины пробега; кружки — молекулы, показанные для случая их равномерного распределения



Это будет происходить в первое мгновение появления перегородки. После ускоренного ухода каждой молекулы из пристеночного слоя на ее место будут приходить другие молекулы из объема газа, чтобы заполнить образовавшуюся пустоту. Но приходить все они будут с одинаковой скоростью, зависящей от общей плотности в объеме газа, тогда как уходить от стенки — с разной скоростью, возрастающей по мере приближения к стенке. Поэтому состояние разуплотненности газа, увеличивающееся по мере приближения к перегородке, будет постоянным равновесным состоянием пристеночного слоя. Причем общее количество соударения каждой из имеющихся здесь немногочисленных молекул между собой и со стенкой сосуда будет равно количеству соударений между собой молекул в объеме газа. Это выравнивание осуществляется за счет резкого увеличения доли соударений каждой молекулы со стенкой по мере приближения к ней. После разуплотнения поверхностного слоя молекул общее давление в нем равно давлению в любом

участке объема газа, и таким образом весь газ приходит в состояние равновесия.

Можно сказать то же самое по-другому. Каждая уходящая от стенки молекула оставляет позади себя в некотором роде вакуум, который затем заполнится молекулой, пришедшей из объема газа. Но это может осуществиться только после ухода первой молекулы, т. е. какое-то время будет существовать этот вакуум. Чем больше таких уходов-приходов молекул по направлению к перегородке, тем больше количество таких пустот и тем большим будет разуплотнение газа.

Таким образом, мгновенное появление новой поверхности в газе сопровождается возникновением силы, связанной с разуплотнением его поверхности в результате ускоренного ухода молекул от стенки сосуда вглубь газа.

2.2 Объяснение с использованием понятия вероятностного контура свободного пробега молекул

Мной предложено понятие вероятностного контура свободного пробега молекулы, под которым подразумевается поверхность, оконтуривающая среднюю вероятную длину свободного пробега каждой молекулы от одной точки пространства до столкновения ее с другими молекулами или стенками вмещающего сосуда (рис. 8). Сопоставим изменение вероятностного контура в объеме газа и у стенки сосуда.

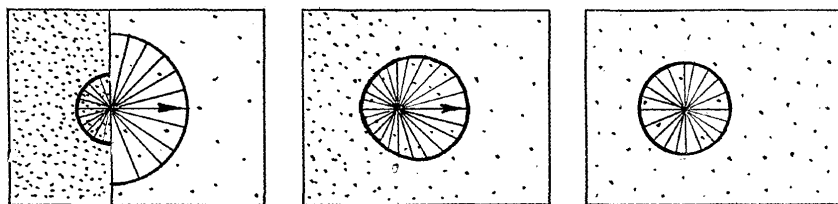


Рис. 8. Вероятностные контуры (фигуры с радиальными линиями) свободного пробега молекулы в объеме газа. Показано на примере последовательных стадий выравнивания градиента давления (и концентрации) с начального момента снятия перегородки, разделяющей газ при разных давлениях в сосуде, до полного выравнивания градиента давлений. Стрелками показано направление ориентированного движения молекул

Если в закрытом сосуде все молекулы газа распределяются равномерно, т. е. находятся в условиях одинакового давления, то

вероятностный контур каждой молекулы имеет правильную сферическую форму, так как вероятная длина свободного пробега до соударения с соседними молекулами одинакова во все стороны. При различии давления в разных участках сосуда, когда имеется меньшее количество молекул в направлении пониженного давления, конфигурация вероятностного контура становится асимметричной. Если существуют различия в давлении на границе между двумя частями газа, разделенными перегородкой, то в начальный момент после удаления этой перегородки вероятностный контур имеет конфигурацию двух соединенных полусфер — большего и меньшего диаметра. Когда давление в сосуде начнет выравниваться и обладать определенным градиентом, вероятностный контур приобретает конфигурацию, среднюю между этой фигурой и полной сферой, т. е. будет соответствовать асимметричному эллипсоиду вращения, в котором центр смещен в сторону более плотного газа. Это связано с тем, что молекулы до соударения с соседними совершают более длительный пробег в сторону более разреженного газа, так как в этом направлении молекулы более удалены друг от друга, чем в обратном. Следовательно, каждая молекула, совершая более длительный пробег в сторону меньшей плотности (т. е. концентрации) и дальше уходящая от исходной точки, задерживается на этой стороне более длительное время, чем на противоположной, и потому перемещается именно сюда. Следует учитывать, что молекулы при обычных давлениях в основном находятся в свободном полете и на собственно соударения затрачивают мало времени. Именно различие в длине свободного пробега каждой молекулы и является непосредственной причиной движения газа в целом в сторону пониженного давления.

Однако это различие объясняет только направленность движения молекул. Между тем известно, что расширение газов осуществляется с определенной силой, которую можно, например, зафиксировать, когда лопается воздушный шарик или стреляют из духового ружья. Объяснение этой силы следует искать в большей частоте соударений молекул в направлении их пониженной концентрации, чем в обратном. Для понимания этого необходимо представить себе, что в расширяющемся газе поставлена подвижная перегородка, о которую ударяются молекулы, тем самым перемещающая ее. С той стороны, где концентрация молекул больше и, следовательно, больше и давление, молекулы чаще ударяются об эту перегородку, чем с обратной стороны, где молекул меньше. Поэтому большее количество ударов молекул с одной стороны заставляет перегородку перемещаться с силой, пропорциональной

различию в количестве этих ударов. Необходимо подчеркнуть, что большее количество ударов создается за счет возможности для каждой молекулы после отскока от перегородки быстрее вернуться к ней вследствие большей частоты отталкивания ее другими молекулами, поскольку в этой стороне радиус вероятностного контура свободного пробега меньше.

Для наглядности этот механизм можно представить в виде решетчато-пружинной модели. Вообразим себе, что пружины, соединяющие молекулы, отталкивают их друг от друга, причем тем сильнее, чем больше они сближаются. В соответствии с этой моделью молекулы разбегаются в ту сторону, где их меньше, так как здесь «пружины» сжаты слабее. Сила отталкивания «пружин» определяется количеством соударения молекул: чем их больше, тем больше сжаты «пружины» и с тем большей скоростью и силой молекулы стремятся разбежаться.

Действие такого механизма обусловлено двумя факторами: 1) различием в длине свободного пробега молекул в стороны их большей и меньшей концентрации (давления); 2) различием в частоте отталкивания каждой молекулы от соседних молекул в сторону более и менее плотного газа, что создает эффект силы, с которой газ расширяется в сторону менее плотного.

Подобными же свойствами обладают молекулы у стенки сосуда, если они приближаются к ней на расстояние, меньшее длины их свободного пробега. В этом случае вероятностный контур свободного пробега так же приобретает асимметричную конфигурацию, как и в расширяющемся газе (рис. 9). Только если в последнем случае асимметрия создается за счет различия в расстояниях между молекулами газа, то у стенки сосуда она обусловлена присутствием самой этой стенки, от которой молекулы отскакивают. Чем ближе молекула к стенке, тем короче пробег до нее и тем, соответственно, более резко асимметричен вероятностный контур в связи с увеличением различий в длине пробега к стенке и от стенки. Значит, чем ближе молекула к стенке, тем относительно меньше времени она будет возле нее задерживаться, так как тем быстрее она пройдет этот короткий путь до стенки и, отскочив от нее в обратном направлении, совершит относительно более длинный пробег до соударения с другими молекулами. Следовательно, здесь, как и в расширяющемся газе, должно существовать такое явление: каждая молекула, случайно оказавшаяся у стенки, должна ускоренно удаляться после соударения с ней в противоположную сторону. Чем ближе она к стенке, тем скорее и удаляется от нее (в объеме газа каждая молекула также ускоренно удаляется

в сторону более разреженного газа, отталкиваясь от более плотного слоя молекул). В Институте теоретической и прикладной механики СО РАН по моему заказу сделан точный математический расчет изменения степени асимметрии вероятностного контура свободного пробега молекул по мере их приближения к стенке. В основу расчета была положена пропагаторная модификация метода молекулярной динамики [11]. Рассматривалась модель газ аргона: 1000 атомов при давлении 50 атм., температуре 300 °K и длине свободного пробега 1,58 Å. Определялся параметр вероятностного контура свободного пробега — отношение объема части полусферы контура, обращенной к стенке, к объему второй полусферы, обращенной в противоположную сторону (от стенки). Это делалось для каждого атома в определенном элементе объема газа (параллелепипеде) шириной меньше длины свободного пробега; затем проводилось усреднение по частицам в каждом элементе объема. На диаграмме этот параметр асимптотически уменьшается по направлению к стенке, начиная с расстояния, равного длине свободного пробега. С использованием этого параметра расчетами показано уменьшение плотности газа в этом направлении.

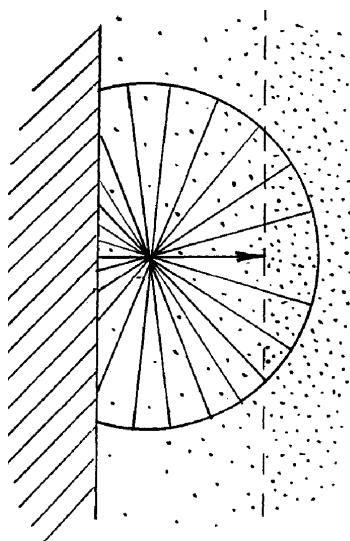


Рис. 9. Асимметричность вероятностного контура свободного пробега молекулы газа у стенки сосуда на расстоянии от нее, меньшем длины этого пробега. Стрелкой показано направление движения молекулы

У стенки сосуда каждая молекула чаще соударяется с ней и фактически создает на нее большее давление, чем в противоположную сторону. Однако поскольку сила действия равна силе про-

тиводействия и стенка, испытывая давление, не перемещается, значит, молекулы газа должны с такой же силой создавать давление в противоположную сторону, так же как более плотный газ давит на менее плотный, заставляя весь газ расширяться. Это не та сила, с которой весь газ давит на стенки, а дополнительная, связанная именно с близостью молекул к стенке сосуда, и она возникает только в этом пограничном слое газа.

Практически мгновенное появление твердой стенки или перегородки в газе осуществляется при увеличении объема того сосуда, в котором заключен газ (при сохранении в нем постоянного давления). В этом случае поверхностные слои газа, которые контактировали со стенкой, как бы растягиваются и в контакт с ней мгновенно подходят из глубины новые слои, которые до этого не контактировали с ней.

2.3. Объяснение на примере модели детской погремушки

Для моделирования механизма действия СРПС на примере детской погремушки последнюю необходимо несколько модернизировать, придав ей форму куба с прозрачными стенками, чтобы можно было видеть внутри шарики. Если сотрясать эту погремушку, то можно видеть, что все шарики в объеме погремушки в процессе движения концентрируются неравномерно. У стенок происходит их разуплотнение, а в центре наблюдается их повышенная концентрация. Нетрудно представить себе причину разуплотнения шариков у стенки. Когда погремушку не сотрясают, то все шарики ровным слоем лежат на дне с одинаковой плотностью у стенок в центре. Если потряхнуть погремушку в одну сторону, то большая часть шариков сгрудятся у одной стенки, а у другой их не будет. Если потряхнуть погремушку в обратную сторону, то все шарики переместятся туда и сгрудятся у противоположной стенки. Если совершать такие редкие встряхивания в течение какого-то времени, то в среднем за этот интервал никакого изменения в количестве шариков по сечению погремушки не будет, так как они будут равномерно перемещаться последовательно то туда, то сюда.

Но если увеличить частоту встряхивания так, чтобы шарики, отскочившие от одной стенки, летели навстречу шарикам, отскакивающим от другой стенки, то происходит увеличение концентрации шариков в центральной части погремушки (рис. 10). По направлению к стенкам их количество постепенно уменьшается до самого минимального у стенок. Это происходит при встречном движении шариков. У самой стенки шарики быстро отскакивают от нее и,

приобретая направленное движение, стремительно удаляются. Направляясь к центру, они сталкиваются с другими шариками, и поэтому их путь в процессе соударения резко удлиняется, становясь зигзагообразным. Вследствие удлинения пути каждый шарик дольше задерживается в центре погребушки и, таким образом, общее количество одновременно присутствующих здесь шариков возрастает. Чем больше соударений, тем путь более длинный и зигзагообразный, тем дольше задержка шариков в центре и, соответственно, тем больше их концентрация. А у стенок погребушки, наоборот, они быстро приобретают направленное движение от них и чем ближе к ним, тем быстрее. Поэтому количество одновременно присутствующих шариков здесь будет меньше, т. е. будет наблюдаться разуплотнение шариков при частом сотрясании погребушки. Все это также может быть объяснено с использованием упоминавшегося выше понятия о вероятностном контуре свободного пробега.

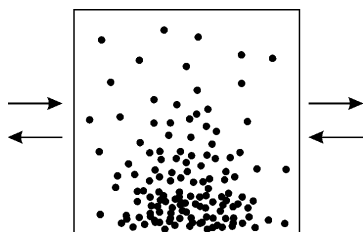


Рис. 10. Моделирование механизма возникновения СРПС на примере модели детской погребушки, в период сотрясания которой находящиеся внутри шарик концентрируются в центральной части; за счет влияния силы тяжести шариков увеличивается и их концентрация внизу

2.4. Объяснение на примере хаотического блуждания в зале людей, отталкивающихся друг от друга и от стенок

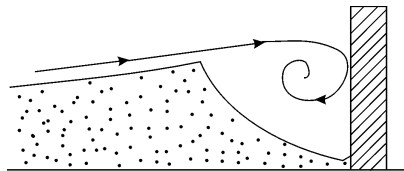
С этой целью необходимо расставить в зале людей на примерно равном расстоянии друг от друга. Затем один человек с завязанными глазами будет ходить среди них, отталкиваясь от них и от стен зала. То время, которое он будет проводить у стен зала и среди массы людей, будет различаться. Это можно проверить, разделив зал (мелом на полу) на одинаковые секторы, параллельные стенкам, и отмечая секундомером время пребывания человека с завязанными глазами в пределах того или иного сектора. В объеме зала человек будет хаотически зигзагообразно бродить, отталкиваясь от людей, и примерно равное время присутствовать во всех секторах. В секторе, прилегающем непосредственно к стене зала, на расстоянии, меньшем среднего расстояния между людьми, человек будет подходить к стене и, отталкиваясь от нее, сразу же удаляться от нее, так как стена придает от-

талкиванию обязательное направление прочь от нее. В глубине же зала отталкивание от отдельных людей не придает направления удаления из какого-либо сектора. Поэтому в секторе у стен человек будет проводить меньше всего времени, причем тем меньше, чем ближе у стены он будет находиться. Последнее можно проверить, разделив пристеночный сектор на еще более узкие сектора и замеряя время пребывания в них человека. Если опыт изменить так, чтобы все люди в зале ходили одновременно с завязанными глазами, отталкиваясь друг от друга и от стен, то в целом все они в секторе у стенок будут, вследствие отмеченных выше причин, проводить меньше времени, и значит, будет заметно их разуплотнение в секторе шириной, меньшей средней длины свободного прохода человека до столкновения с другими или со стеной. По существу, этот вариант моделирования является почти полным аналогом движения молекул газов у стенок в объеме закрытого сосуда.

2.5. Объяснение на примере образования «выдува» в снежном сугробе у стенки во время метели

Еще одной моделью поведения молекул у стенки сосуда может служить поведение снежинок во время метели около какого-либо препятствия в виде дерева, забора или стенки.. В сугробе у самой стенки образуется снежный «выдув», где высота сугроба уменьшается, причем тем больше, чем ближе к стенке, т. е. выдув имеет асимметричное строение (рис. 11). Нетрудно представить себе причину его образования. Этот выдув создается в результате перехода ламинарного потока воздуха в турбулентный вихревой. Последний, в целом взвихривая снежинки, не позволяет им оседать или опять поднимает в воздух те, которые уже осели. Но у самой стенки эти вихри выражены более резко и имеют большую скорость, так как именно у стенки они зарождаются, а чем дальше от нее, тем больше слабеют. Сущность каждого вихря состоит в том, что поток подходит к стенке, отталкивается от нее и возвращается назад, закручиваясь. У самой стенки это возвращение выражено более отчетливо, чем на удалении от нее, так как здесь ему меньше мешают встречные ламинарные потоки воздуха, которые закручивают вихрь спиралью. Каждый объем воздуха непосредственно вблизи стенки быстро отталкивается от нее и уходит назад, задерживаясь здесь меньше времени. Поэтому у снежинок из каждого такого объема воздуха здесь меньше вероятность выпасть в сугроб и у самой стенки толщина снежного покрова минимальная или он отсутствует совсем.

Рис. 11. Моделирование механизма возникновения СРПС на примере формирования «выдува» в снежном сугробе у стенки во время метели; стрелками показано направление струй воздуха, влияющих на формирование сугроба



2.6. Объяснение поверхностных явлений на примере игры «вкруговую» или «в две стенки»

Практически смоделировать механизм поверхностных явлений можно на примере игры, в которую мы играли в детстве вместе с ребятами и называли «вкруговую». Мы становились в круг, и один водящий оставался внутри (рис. 12а). Задача была — попасть в водящего мячом, который кидал любой игрок из круга. Мяч можно было перебрасывать от одного игрока к другому, а водящий должен был или увернуться от мяча или поймать его. Водящий старался как можно дальше отскакивать от того игрока, к которому в данный момент перекинули мяч. Поэтому он в течение игры больше всего времени находился в центре круга, так как это было самое оптимальное расстояние, с которого можно было быстрее всего отскочить от игрока с мячом.

Если несколько видоизменить игру (отталкивать водящего от игроков в круге или он сам будет отталкиваться от них), результат будет тот же самый: водящий будет чаще всего находиться в центре.

Во всех этих случаях чем ближе водящий будет находиться к игрокам, тем меньше времени ему понадобится, чтобы дойти до них и оттолкнуться, и тем больше — чтобы вернуться к центру круга. Другими словами, меньше всего времени водящий находится вблизи игроков, а меньшее время пребывания означает увеличение скорости движения от игроков к центру круга.

Следует обратить внимание, что речь идет не о скорости движения непосредственно самого водящего, т. е. бегом или шагом он перемещается, а о скорости его смещения в круге от периферии к центру за какой-то определенный интервал времени, который можно, например, засечь секундомером. В среднем он за этот интервал быстрее всего смещается от периферии к центру круга и поэтому наиболее частым местом его пребывания является центр круга, как наиболее устойчивая позиция. Благодаря

частым случайным отталкиванием водящего от игроков возникает в целом его направленное движение к центру круга.

Если еще видоизменить игру, выстроив игроков в две параллельные цепочки (стенки), то наиболее выгодным положением водящего будет линия посередине между этими цепочками (см. рис. 12б). Если одна из цепочек более редкая (например, часть игроков в шахматном порядке отошла назад), то устойчивое расположение водящего также несколько смещается в эту же сторону, потому что туда смещается среднее расстояние между цепочками (см. рис. 12в).

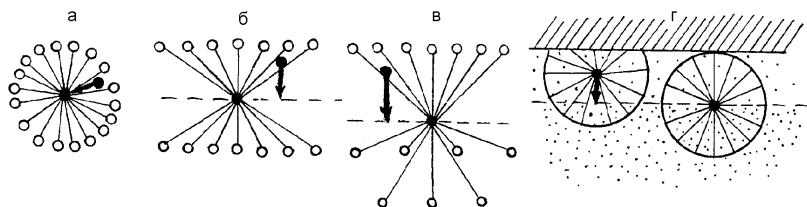


Рис. 12. Схематическая модель разуплотнения молекул у стенки сосуда (на примере игры с мячом)

а — наиболее выгодное положение водящего (черный кружок) относительно игроков (белые кружки) при игре „вкруговую“; стрелкой показано направление ускоренного смещения от игроков водящего, случайно оказывающихся вблизи них; б — то же, вариант «две цепочки одинаковой плотности»; в — вариант «две цепочки разной плотности»; г — направление смещения (стрелка) каждой молекулы газа или воды, случайно оказывающейся вблизи стенки сосуда, что приводит к созданию разуплотненного поверхностного слоя (разреженные точки) и к снижению концентрации в нем растворенных веществ

Таким образом, в процессе игры водящий стремится занять наиболее устойчивое положение, определяющееся соотношением расстояний от него до игроков. Он занимает позицию на среднем расстоянии между игроками, учитывая также возможность их некоторого рассредоточения с одной из сторон. Появление же водящего в другом месте, например, вблизи более плотной цепочки, создает эффект силового давления на него, заставляющего его перемещаться на безопасное расстояние — в место устойчивого положения.

Эти простые рассуждения приведут нас к важнейшим выводам, если мы применим их к движению молекул газа в его поверхностном слое, например, у стенки сосуда, где каждая молекула

ведет себя подобно водящему в вышеотмеченной игре (см. рис. 12г).

2.7. Представление о температурной составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя газа — Т-СРПС

Вышеприведенные модели формирования поверхностного слоя газов свидетельствуют о том, что в самый начальный момент его возникновения молекулы, бывшие до этого в глубине газа, оказавшись на поверхности, начинают мгновенно отталкиваться от стенки сосуда и создавать за счет этого разуплотнение слоя, уменьшая в нем содержание молекул. Значит здесь в этот момент происходит расширение глубинной массы молекул, создающее давление как на стенки сосуда, так и на глубинную массу молекул. Поскольку стенка сосуда не может отодвинуться под действием этого расширения, то отодвигается глубинная масса молекул, уступая место этому разуплотненному слою. Следовательно здесь возникает особый род силы, которая создается за счет вышеотмеченных особенностей молекулярно — кинетического движения молекул. Эта сила создается за счет суммарной силы ударов всех молекул поверхностного слоя о стенку сосуда и отскока от нее и поэтому она может совершить механическую работу также, как любой расширяющий газ. Величина этой силы сопоставима с силой температурного расширения газов, так как при увеличении их температуры они также расширяются за счет увеличения суммарной силы ударов всех молекул между собой и о стенку сосуда. Эта сила названа мной *температурной составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя*, сокращенно Т-СРПС. После возникновения разуплотненного слоя действие Т-СРПС переходит в стационарный режим по поддержанию поверхностного слоя постоянно в разуплотненном состоянии. Следовательно, в действии Т-СРПС проявляется два этапа. На первом этапе, когда поверхностный слой только начинает образовываться, она проявляется как активная механическая сила, способная, например, совершить перемещение тел, т.е. совершить механическую работу. На втором этапе эта сила поддерживает поверхностный слой постоянно разуплотненным.

Первый этап проявляется, например, когда газы попадают в микротрещины твердых веществ и в процессе их механических деформаций они ослабляют их прочность. Второй этап проявляется в аэродинамике при контакте газов с крыльями самолетов, птиц и т.д. Эти процессы требуют еще дальнейших исследований специалистами по аэродинамике.

Более детально сама Т-СРПС и связанное с ее действием изменение температуры поверхностного слоя будет рассмотрена далее на примере жидкостей и твердых веществ.

ЧАСТЬ II. ЖИДКОСТИ

Глава 3. СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВАХ ЖИДКОСТЕЙ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

3.1 Отличие жидкостей от газов

Молекулы газов в процессе теплового движения соударяются друг с другом и отскакивают в разные стороны, продолжая свой полет. Большие скорости и энергии не позволяют им соединяться. Но по мере уменьшения температуры кинетическая энергия поступательного движения молекул газа уменьшается, и при некоторой температуре она уже не в состоянии преодолеть дальнodelействующие ван-дер-ваальсовы силы межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Поэтому молекулы собираются вместе, образуя компактную плотную массу — жидкость, но сохраняют возможность перемещаться относительно друг друга, что является основной характеристикой жидкости.

Ван-дер-ваальсовы силы стремятся сблизить молекулы жидкости друг с другом. В то же время соединению этих молекул препятствуют так называемые короткодействующие силы отталкивания их электронных атомных оболочек. Энергия взаимодействия первых уменьшается пропорционально шестой степени расстояния между молекулами, а вторых — в среднем двенадцатой степени этого расстояния (Лопаткин, 1983). Это взаимодействие описывается энергетическим потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\varphi = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}},$$

где φ — потенциальная энергия взаимодействия между молекулами; A — константа притяжения; B — константа отталкивания; r — расстояние между молекулами.

На диаграмме это выражается кривой, имеющей минимум внизу, так называемую потенциальную яму, соответствующую равновесному расположению молекул, когда притяжение и отталкивание взаимно выравниваются (рис. 13). Равновесное расстояние между молекулами определяет так называемые ван-дер-ваальсовы размеры молекул, оно равно двум радиусам взаимо-

действующих молекул, т. е. две молекулы, сближаясь на расстояние ван-дер-ваальсовых размеров, попадают, образно говоря, в капкан: сблизиться дальше им не позволяет увеличивающаяся сила отталкивания от электронных оболочек атомов, а удалению препятствуют ван-дер-ваальсовы силы притяжения. И только собственная кинетическая энергия движения молекул разрывает этот капкан, и они разлетаются, преодолевая силу притяжения. Но если кинетическая энергия движения молекул газа мала, например, при температурах меньше критических, или внешнее давление заставляет молекулы сближаться за счет сжатия в сосуде, то тепловое движение молекул происходит большей частью в поле действия этих межмолекулярных сил как бы в среднем около равновесного расстояния между ними. В результате этого газы превращаются в жидкости или твердые тела, так как молекулы за счет внешних сил оказались запертыми в «капкане» энергетических сил межмолекулярного взаимодействия.

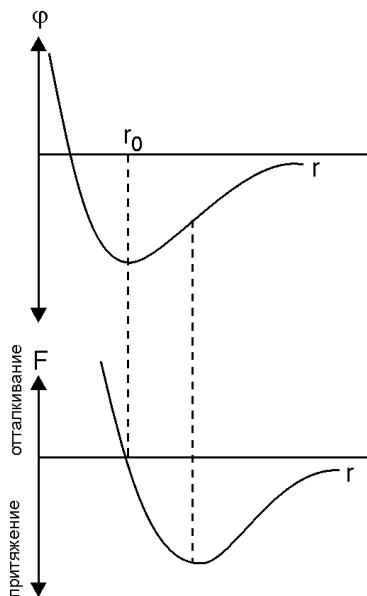


Рис. 13. Диаграммы изменения потенциальной энергии (ϕ) и силы (F) межмолекулярного взаимодействия в зависимости от расстояния (r) между молекулами ($r_0 = r_1 + r_2$ — равновесное расстояние между молекулами, равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов молекул, где энергия взаимодействия минимальна, а сила взаимодействия равна 0)

3.2. Тепловое движение молекул

В настоящее время в науке преобладают следующие представления о тепловом движении молекул в жидкости. Молекулы могут совершать малые колебания в пределах, ограниченных межмолекулярными расстояниями. Однако время от времени ко-

леблящиеся молекулы в результате флуктуаций могут получить от соседних молекул избыточную энергию, достаточную для того, чтобы совершить скачок на некоторое расстояние. В новом месте частица проведет некоторое время, совершая колебания, пока снова не получит в результате флуктуаций нужную для скачка энергию и не совершит скачок (Кикоин и др., 1976).

В этом вопросе в науке имеется некоторая неясность: каково расстояние скачка каждой молекулы, делает ли она сама этот скачок за счет своей энергии или же просто переходит в дырку, образующуюся поблизости при раздвигании соседних молекул. Дело в том, что Я. И. Френкель, являющийся крупнейшим специалистом в молекулярно-кинетической теории строения жидкостей и твердых веществ, впервые в 1925 г. предложил дырочную теорию строения жидкостей и дырочную теорию диффузии в них. В разделе своей монографии, где описана дырочная теория жидкого состояния вещества, он отмечал, что возникновение дырок «осуществляется как результат флуктуаций, связанных с тепловым движением. <...> Понятие дырок как более или менее расширенных промежутков между молекулами — промежутков, не имеющих ни определенных размеров, ни формы и могущих спонтанно возникать, расширяться, сжиматься и вновь исчезать, а также перемещаться путем закрытия в одном месте и возникновения в соседнем (подобно тому, как это имеет место в случае подвижных дырок в кристаллах)» (Френкель, 1975, с. 206–207).

В этом разделе он не упоминает о перескоках молекул, и ясно, что, по его мнению, все дырки образованы за счет флуктуационного раздвигания соседних молекул, а не активного внедрения в них быстро перескакивающих молекул.

В другом разделе, посвященном тепловому движению в простых жидкостях, он пишет, что «переход атома жидкости из одного временного положения равновесия в соседнее можно рассматривать как последовательность двух актов: „испарение“ из исходного положения в промежуточное, связанное с увеличением потенциальной или, точнее говоря, свободной энергии всего комплекса, состоящего из самого атома и атомов, окружающих его, на некоторую величину $\Delta U = W$ (энергия активации) и „конденсацию“ из промежуточного положения в новое положение равновесия с практически мгновенным сбрасыванием избыточной кинетической энергии, в которую при этом переходит энергия активации (исключающая возможность возвращения в исходное состояние)» (там же, с. 223).

Значит, он отмечает, что перескок молекулы из одного положения равновесия в другое связан с увеличением энергии, необходимой для ее перемещения, — энергии активации. Причем с этим он ниже связывает также наличие вязкости у жидкости.

В третьем разделе, посвященном дырочной теории диффузии, он отмечает: «во-первых, можно себе представить, что при перемещении маленьких молекул растворенного вещества окружающие молекулы растворителя увлекаются примерно таким же образом, как и при перемещении макромолекул, в соответствии с картиной, вытекающей из уравнения макроскопической гидродинамики. <...> Такую картину коллективного перемещения группы частиц можно развить в несколько другом направлении, так чтобы рассматриваемая „центральная“ частица (своя или чужая) была бы не „ведущей“, а „ведомой“, подобно тому, как это имеет место в дырочном механизме диффузии в кристаллах. Представим себе, что перемещение рассматриваемой частицы из исходного положения равновесия в соседнее имеет не активный, а пассивный характер, т. е. обуславливается не случайным увеличением кинетической энергии рассматриваемой частицы при неизменном расположении окружающих, а случайным раздвиганием последних, т. е. образованием в непосредственной близости к данной частице микрополости (дырки), в которую она может перейти практически без всякой энергии активации, после чего дырка, оставленная ею на прежнем месте, захлопывается. С этой точки зрения энергию активации W для диффузии данной частицы следует трактовать как энергию, необходимую для возникновения в содержащей ее жидкости микрополости некоторых минимальных размеров, куда частица могла бы влезть» (там же, с. 238–239).

Таким образом, из этих высказываний Френкеля следует, что в равной мере он считал возможным, что молекулы могут перескакивать с одного места на другое как активно за счет своей избыточной кинетической энергии, так и пассивно, за счет образования дырок в непосредственной близости от них. Причем он отмечал, что «размеры дырок почти не отличаются от нормальных расстояний между молекулами (точнее, прилегающими друг к другу участками их поверхностей)» (с. 211), «размеры большинства дырок должны быть близкими к минимальным» (с. 212). Значит, он считал расстояние, на которое молекулы делают перескок, очень незначительным, близким к таковому в твердых телах.

В целом, по мнению Френкеля, «кинетическая теория жидкостей должна представлять собой обобщение и развитие кинетической теории твердых тел. Фактически было бы правильнее объе-

динить их под одним названием конденсированных тел» (с. 5). Именно такой подход к теории жидкого состояния «как развитию кинетической теории твердых тел» и изложен Френкелем в его работе.

Однако я считаю необходимым обратить внимание на то, что жидкости отличаются от твердых тел такими существенными свойствами, как сильно выраженная способность к испарению и большой скоростью диффузии растворенных в них веществ. Р. Клаузиус (1937) при объяснении механизма испарения жидкостей вполне справедливо полагал, что скорости перескоков молекул из одного положения равновесия в другое «в очень широких пределах отклоняются в обе стороны от средних их значений» (с. 50). Поэтому, с его точки зрения, наиболее энергичные молекулы преодолевают силу притяжения молекул и выскакивают над ее поверхностью. В развитие этих представлений следует обратить внимание на широкий диапазон скоростей движения молекул в газах, отраженный на диаграмме распределения скоростей Максвелла — Больцмана (рис. 14).

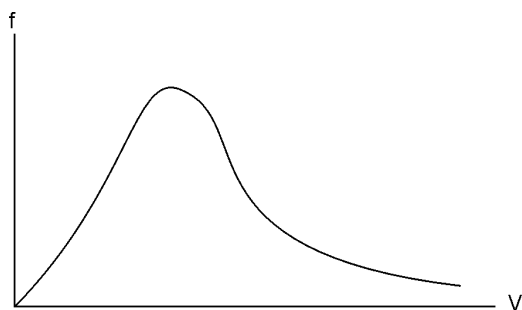


Рис. 14. Диаграмма Максвелла — Больцмана распределения скоростей движения молекул в газах

На рис. 14 видно, что в правой нисходящей части диаграммы скорости молекул возрастают, приближаясь асимптотически к абсциссе, т. е. величина скорости, хотя и не бесконечная, может быть очень большой для некоторых молекул. Попробуем представить, как поведут себя эти наиболее быстрые молекулы в массе газа. Это подобно тому, как если бы сквозь плотное облако пыли выстрелить из пистолета пулей размером с такую же пылинку, из которых состоит это облако. Эта пылинка-пуля на пути своего движения растолкает все встречные пылинки и сделает в облаке дырку, так как пылинки вследствие своей малой скорости не успеют так же быстро сомкнуться позади пылинки-пули. Так, быстро ply-

вущий катер оставляет позади себя след в виде пенистого буруна. Летящая пылинка-пуля постепенно теряет свою энергию в процессе соударения со встречными пылинками и останавливается, переходя в разряд рядовых медленных пылинок. Значит, то же самое будет происходить и с быстро летящей молекулой в газе.

Можно попытаться представить себе, что будет, если эту же молекулу будут отталкивать назад все те молекулы, которые она оттолкнула в ходе своего «прострела». Иначе говоря, она начнет свой обратный полет, и каждая из тех молекул, которые она отталкивала, с такой же силой и в точности в том же направлении будет отталкивать ее в обратном направлении. Совершенно очевидно, что она будет последовательно разгоняться по закону зеркального отражения в обратном направлении и в конце концов достигнет своей первоначальной большой скорости. Затем опять в массе газа она будет также в обратном порядке замедлять свое движение. Выстрел из пистолета — это редчайшее явление, а те случайные флуктуации в газе, которые способны разогнать ту или иную молекулу до достаточно большой скорости, должны быть обычным случаем. Поэтому в целом в газе молекулы должны периодически совершать скачкообразные движения.

Следует также обратить внимание на броуновское движение молекул, теория которого описана, в частности, Эйнштейном и Смолуховским (1936). Броуновские частицы, как можно видеть в микроскоп, совершают зигзагообразные движения. Причем скорости этих движений возрастают с уменьшением размеров частиц вплоть до молекулярных пропорционально корню квадратному из диаметра. Причиной движения частиц является то, что на каждую из них с одной стороны благодаря флуктуациям приходится большее количество ударов, чем с другой стороны, т. е. получаются периодические толчки, направленные то в одну сторону, то в другую. Так и при уменьшении размеров частиц можно сказать, что они периодически получают в процессе соударения более сильные толчки с одной стороны и совершают перескоки. Причем сила этих толчков может случайным образом существенно варьировать от слабой до сильной.

На основании этого можно сформулировать новое правило в дополнение к закону распределения скоростей Максвелла — Больцмана:

Наиболее быстро двигающиеся молекулы газа, отвечающие правой нисходящей части диаграммы распределения скоростей Максвелла — Больцмана, в процессе движе-

ния расталкивают на своем пути основную массу более медленно двигающихся молекул, создавая как бы скачок, или «прострел», в этой массе и оставляя позади себя дырку, которая затем закрывается.

В связи с этим опять следует обратить внимание на представления Френкеля о том, что длина скачков, которые совершают молекулы в жидкости, не превышает среднего расстояния между молекулами. А почему оно должно быть таким малым? В жидкости диапазон флуктуаций так же велик, как и в газах, хотя и расстояния между молекулами небольшие. Для молекулы также велика вероятность достигнуть здесь больших скоростей разгона. Значит, и вероятность скачка на большее расстояние, чем среднее расстояние между молекулами, может происходить достаточно часто. По моему мнению, в данном случае более прав был Клаузиус, говоря о широком диапазоне скоростей и расстояний перескоков молекул в жидкостях.

Я думаю, что наиболее характерной особенностью теплового хаотического движения молекул в жидкостях является то, что молекулы в них могут периодически совершать активированные скачки на различные расстояния, расталкивая на своем пути встречающиеся молекулы и образуя позади себя дырки типа «пенистых бурунов». Я считаю, что все дырки, или так называемый «свободный объем», которые описаны в различных дырочных, решеточных, ячеечных и других теориях жидкого состояния специалистами по термодинамике, являются именно такими. По существу, в этом случае в поведении жидкостей есть определенные черты сходства с газами, так как скачки молекул подобны свободному пробегу молекул газа. Как известно, именно этими скачкообразными движениями молекул определяется ряд важнейших кинетических свойств жидкостей, таких как диффузия, самодиффузия, испарение, вязкость. О необходимости перехода к взглядам о непрерывности газового и жидкого состояний говорил И. З. Фишер (1961).

По сути, против этих представлений нет каких-либо существенных аргументов, так как даже Френкель не отвергал этот вариант, а в термодинамических работах других крупнейших исследователей данный вопрос вообще не исследуется.

3.3. Диффузия растворенных веществ

В теории диффузии, по моему мнению, существует крупная ошибка, которая не позволила дать и до настоящего времени удовлетворительное объяснения такого типично поверхностного

диффузионного явления как осмос. Рассмотрим это в последующих разделах.

3.3.1. Неясность в диффузионной причине осмоса

Осмотическое давление было известно с начала XVIII в. Впервые объектом точных измерений оно стало в 1877 г., когда ботаник Пфеффер при помощи полупроницаемой мембраны определил осмотическое давление на примере раствора сахара. Но первый наиболее детальный теоретический анализ осмоса был сделан Я. Г. Вант-Гоффом. Он открыл закон равенства газового и осмотического давлений, названный его именем: *осмотическое давление, оказываемое растворенным веществом, равно давлению, которое производило бы это же вещество, находясь в газообразном состоянии при той же температуре.*

Осмотическое давление проявляется только при наличии полупроницаемой мембраны, пропускающей растворитель, т. е. воду, но не пропускающей растворенное вещество. В этом случае растворитель переходит в ту сторону сосуда, разделенного мембраной, где больше концентрация растворенного вещества, создавая здесь осмотическое давление, которое способно или перемещать мембрану (если она подвижная), или повышать гидростатический уровень раствора в этой половине сосуда (если мембрана неподвижна).

В своей ранней работе об осмосе в 1887 г. Вант-Гофф (1984) совершенно определенно говорит: «Механизм, который вызывает давление у газов и осмотическое давление растворов по существу одинаков: в первом случае речь идет об ударах молекул газа о стенку сосуда, в последнем — об ударах молекул растворенного вещества о полупроницаемую мембрану (если не принимать во внимание удары молекул растворителя, которые находятся по обе стороны мембраны и проходят через нее). <...> Если рассматривать осмотическое давление как имеющее кинетическое происхождение, т. е. возникающее в результате ударов молекул растворенного вещества, то при доказательстве приходят к признанию пропорциональности числа ударов в единицу времени с количеством соударяющихся молекул в единице объема. Тогда теоретическое обоснование будет идентично доказательству закона Бойля для идеальных газов. Если же, напротив, видеть в осмотическом давлении проявление водопротивяжающего действия растворов, то его величина, очевидно, пропорциональна количеству притягивающихся молекул в единице объема» (с. 214, 216).

Вант-Гофф говорит об осмосе как результате действия ударов молекул о мембрану в том случае, если она является подвижной и способна перемещаться в сторону раствора с более низкой концентрацией. Если же мембрана неподвижная, то тогда он говорит о водопритягивающем действии растворенных молекул, которые как бы притягивают на свою сторону молекулы воды сквозь микропоры мембраны. Но он не дает объяснения механизма, как одни и те же молекулы могут создавать удары молекул о мембрану и в то же время притягивать воду сквозь микропоры.

Действительно, эти механизмы с точки зрения существующей молекулярно-кинетической теории невозможно объяснить. Если представить, что растворенная молекула ударяется о мембрану с одной стороны, создавая давление на нее, то точно такой же удар и такое же давление создает и молекула растворителя, причем с такой же кинетической энергией, поскольку, согласно Максвеллу, молекулы с различной массой в процессе хаотического теплового движения выравнивают свои кинетические энергии. С обратной стороны мембраны, где, например, растворенных молекул меньше, они так же и с такой же кинетической энергией будут ударяться о мембрану, как и количественно преобладающие молекулы растворителя. Причем, согласно закону Авогадро, с этой стороны мембраны в единице объема содержится в сумме такое же количество растворенных молекул и растворителя, как и с другой стороны. Значит, о мембрану с обеих сторон будет ударяться одинаковое количество молекул с одинаковыми кинетическими энергиями. Как же в таком случае будет создаваться давление на мембрану, чтобы она перемещалась? Но она действительно перемещается.

Механизм водопритягивающего действия растворенных молекул никто, в том числе и сам Вант-Гофф, даже не пытался объяснить, так как совершенно очевидно, что с точки зрения существующих классических молекулярно-кинетических представлений никакому разумному объяснению он не поддается.

Тем не менее эти представления Вант-Гоффа были приняты рядом известных ученых — В. Оствальдом, Г. Бредигом, В. Нойесом, Л. Больцманом, Э. Рикке, Г. Лоренцом и др. (см. Boltzman, 1889), которые обратили внимание исключительно на формальную кинетическую трактовку причин осмотического давления. Они принимали, что растворы представляют собой простую механическую смесь частиц растворенного вещества и растворителя, обычно настолько индифферентных друг к другу, что растворитель служит лишь пространством, в котором растворен-

ные молекулы могут принимать состояние, подобное газообразному.

Эти представления Вант-Гоффа подверглись резкой критике рядом других ученых и в первую очередь наиболее аргументировано Л. Мейером (Meyer, 1890), который считал, что осмотическое давление представляет собой давление не растворенного вещества, а растворителя или, вообще говоря, давление того вещества, которое пропускает мембрана. Он считал необоснованным называть одну составную часть раствора растворителем, а другую растворенным веществом. Они, по его мнению, могут играть одинаковую роль, что подтверждено следующим примером. Если водный раствор спирта отделяется животной перепонкой от чистой воды, проницаемой только для нее, то вода проникает через эту перепонку и производит повышение давления. Если же тот же спиртовой раствор отделить каучуковой пластинкой не пропускающей воду, но пропускающей спирт, то повышение давления произойдет от проникновения спирта. Поэтому, как считал Л. Мейер, недопустимо относить осмотическое давление к тому веществу, для которого перегородка является непроницаемой.

Мейер опубликовал две статьи, критикующие представления Вант-Гоффа. Соответственно в ответ Вант-Гофф дал два ответа в печати. В этой дискуссии (см. Добротин, 1977) Вант-Гофф отмечал: «Мы еще раз встречаемся с бесплодным в сущности вопросом о том, чем вызывается осмотическое давление. На самом деле, как уже было подчеркнуто, меня занимает в конце концов только его величина, а так как последняя оказалась равной величине газового давления, то склонны думать, что и механизм осмотического давления подобен тому, который мы находим в случае давления газа» (с. 164–165). Вант-Гофф подчеркивал, что «любое представление, которое можно себе составить о происхождении осмотического давления или действия полупроницаемой перепонки, остается без влияния на дальнейшее развитие теории. Таким образом, вопрос — производится ли осмотическое давление растворителем или растворенным телом — может оставаться вне поля внимания, как и вопрос, основано ли оно на ударе или на притяжении» (с. 165).

Дискуссия между ними была очень острой. Вант-Гофф допустил даже злую иронию в адрес Мейера, очень задевшую того, посоветовав построить с помощью описанных им полупроницаемых перегородок перпетуум мобиле, при помощи которого он мог бы в случае нужды закачивать в свою лабораторию воду, не затрачивая работы.

Из дискуссии следует, что Вант-Гофф уверенно защищал лишь аналогию между газовым и осмотическим давлением, но не пытался разъяснить природу последнего. Это можно видеть из его речи при получении Нобелевской премии в 1901 г., где он отмечал (Вант-Гофф, 1984), что «независимо от какой-либо гипотетической концепции о причине осмотического давления было установлено, что при одних и тех же условиях, т.е. при том же числе молекул в том же объеме и при той же температуре, давление также имеет одинаковое значение» (с. 409).

За прошедшее со времен Вант-Гоффа столетие представление о том, что осмотическое давление вызывается растворителем, а не растворенным веществом стало доминирующим и вошло во все учебники по физике. В Большой Советской Энциклопедии также отмечается, что «осмотическое давление обусловлено понижением химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества. Тенденция системы выровнять химические потенциалы во всех частях своего объема и перейти в состояние с более низким уровнем свободной энергии вызывает осмотический (диффузионный) перенос вещества».

Ван-дер-Ваальс (1936), поддерживавший представления Л. Мейера, изложил их молекулярно-кинетический смысл таким образом: «Если мы растворим теперь по одну сторону мембраны какое-либо вещество, то в результате растворения молекулы воды на этой стороне в среднем окажутся на больших расстояниях друг от друга, чем прежде; в единице объема будет находиться меньшее число молекул воды и, следовательно, также меньшее число молекул воды будет поступать с этой стороны при расчете на единицу площади мембраны и проходить через нее, чем с другой стороны. Следовательно, растворитель будет проникать через мембрану и равновесие нарушится» (с. 244).

Однако в этих представлениях существует не менее очевидная неясность, чем в представлениях Вант-Гоффа об ударах молекул о мембрану. Если количество молекул растворителя с одной стороны мембраны больше за счет меньшего содержания здесь растворенных молекул, то, казалось бы, действительно растворитель должен в большем количестве переходить на другую сторону мембраны, где таких же молекул меньше в соответствии с законами диффузии. Но дело в том, что каждая из этих переходящих молекул сразу же своим присутствием увеличивает общее гидростатическое давление раствора с той стороны, куда она переходит, и, следовательно, это давление в равной степени будет препятствовать переходу. Иначе говоря, диффузионная сила давле-

ния молекул в отверстиях мембраны будет сразу же встречать равную ей по величине и обратно направленную гидростатическую силу. Поэтому никакого перехода молекул растворителя не может состояться. Даже если несколько молекул случайно пройдет в одной микропоре, то такое же количество молекул будет выдавлено назад через микропоры и никакого осмоса не будет.

Предположение о том, что через микропоры возможен только диффузионный перенос вещества и не может происходить гидродинамическое выдавливание растворителя, является несостоятельным, так как известно явление ультрафильтрации и обратного осмоса, когда через любую мембрану свободно проходит растворитель за счет повышения гидростатического давления сверх осмотического с той стороны, где больше растворенных молекул (Дытнерский, 1978).

Предлагаются также и другие теории о причине осмоса. Б. В. Дерягин выдвинул идею о том, что причиной осмоса являются особенности движения жидкости в капиллярах — капиллярный осмос (Дерягин и др. 1947, 1989; Чураев, 1980). По их мнению, «явление капиллярного осмоса состоит в том, что жидкость в капиллярах и порах способна перемещаться под действием градиента концентрации раствора на входе и выходе из мембраны. Причиной капиллярного осмоса является диффузность адсорбционных слоев растворенного компонента. Увлечение потоком жидкости подвижной части диффузных слоев с повышенной (или пониженной) концентрацией растворенного вещества приводит к возникновению градиента концентрации. В соответствии с уравнениями термодинамики необратимых процессов, это обуславливает возможность перекрестного эффекта, а именно течения жидкости под действием перепада концентрации» (Дерягин и др., 1989, с. 24). Дерягин не приводит молекулярно-кинетического объяснения причины осмоса. Кроме того, неясно, почему при этом процессе становится более подвижной часть диффузионного слоя, учитывая приведенные им же данные о повышенной вязкости этого слоя.

В развитие идей Дерягина и Думанского (1937, 1960) о связанной воде и диффузном граничном слое Ю. И. Дытнерским (1975) предложена так называемая капиллярно-фильтрационная модель осмоса и селективной проницаемости мембран. Эта модель основана на идее о том, что вода на границе раздела твердое тело — раствор по своим свойствам отличается от воды в свободном состоянии, теряя частично или полностью свою растворяющую способность. Последнее выражается в том, что у границы раздела растворенное вещество содержится в пониженном коли-

честве по сравнению с остальным объемом раствора, образуя здесь диффузный слой. Кроме того, в капиллярно-фильтрационной модели учитывается фактор гидратации ионов растворенного вещества, т. е. как бы обрастания их «шубой» поляризованных молекул воды, вследствие чего их размер становится крупнее. Основываясь на этих положениях, Дытнерский объясняет селективную проницаемость мембран. Если диаметр пор мембраны меньше двойной толщины диффузного слоя воды плюс гидратной «шубы» иона, то через такие поры будет проходить только вода, а гидратированные ионы растворенного вещества будут задерживаться, что и обуславливает селективность мембран.

На этом же основании он дает и объяснение осмоса. Тепловое движение ионов солей в растворе приводит к тому, что они захватывают связанную воду у поверхности мембраны и в порах, включая ее в свои гидратные оболочки, и переносят ее в объем раствора, где вода перераспределяется между остальными ионами. Уменьшение концентрации воды у поверхности мембраны, и в первую очередь у поверхности участков пор мембраны, обращенных к раствору, компенсируется переходом чистой воды через мембрану. Таким образом, по его мнению, действует своеобразный «гидратный насос». Чем больше количество ионов в растворе, тем сильнее деятельность «гидратного насоса» с каждой стороны мембраны. Осмотическое давление обусловлено разностью мощностей этих насосов, пропорциональных разности концентраций растворенных веществ.

Д. А. Франк-Каменецкий (1987) считал, что диффузия через мембраны является не просто физическим процессом, а тесно связана с сорбционными явлениями и неравновесными химическими процессами. Процесс осмоса, по его мнению, связан с сорбцией диффундирующего вещества, т. е. растворением его в материале мембраны. Затем вещество диффундирует в растворенном состоянии, после чего с другой стороны мембраны происходит десорбция.

В ряде современных учебников по физике (например, Матвеев, 1987; Сивухин, 1990) отмечается, что причина осмоса до настоящего времени недостаточно ясна. В учебниках физики излагаются представления об осмосе Вант-Гоффа (Кикоин и др., 1976), а в учебниках по химии — представления Мейера (Герасимов и др., 1973; Некрасов, 1981).

Все эти неясности заставляют искать другие более убедительные варианты объяснения осмоса.

3.3.2 Ошибка в молекулярно-кинетической теории диффузии, не позволившая дать удовлетворительное объяснение причины осмоса

По моему мнению, причиной, не позволившей объяснить причину осмоса, является крупная ошибка в молекулярно-кинетической теории диффузии. Такой ошибкой является признание того, что диффузия осуществляется в результате хаотического бесцельного блуждания молекул растворенного вещества в растворителе равновероятно во все стороны как при диффузии, так и самодиффузии. Сначала рассмотрим закон Вант-Гоффа о равенстве газового и осмотического давлений. В чем же выражается это равенство?

Растворенные в жидкости молекулы расширяются так же, как и газ аналогичной концентрации, и создают осмотическое давление. Это расширение, вернее разбегание молекул, происходит при диффузии из более концентрированной части раствора в менее концентрированную. Признается, что «эффективной движущей силой диффузии является градиент химического потенциала, обладающий размерностью силы на единицу количества растворенного вещества» (Робинсон и др., 1963, с. 332). Иными словами, признается, что диффузионное разбегание молекул друг от друга в растворе происходит с такой же силой, как и движение молекул газа в сторону пониженного давления, т. е. в сторону меньшего их количества. Только это осуществляется с гораздо меньшей скоростью, так же как расширение газа отличается от осмотического просачивания жидкости сквозь микropоры мембран.

Дальнейший ход моих рассуждений был следующий. Если в обоих случаях молекулы разбегаются с одинаковой силой производимого ими давления, значит, должны быть подобны и механизмы, создающие это разбегание. Для газов этот механизм хорошо известен. Он создается в процессе взаимного соударения молекул друг с другом и со стенками сосуда. Следует подчеркнуть — именно **взаимного соударения** молекул. Об этом писал еще М. В. Ломоносов в 1745 г.: «Одно тело не может действовать непосредственно на другое, если не касается его. Поэтому необходимо, чтобы молекулы воздуха действующие друг на друга были в соприкосновении. <...> Чем чаще взаимные удары шариков воздуха, тем сильнее отталкиваются они друг от друга и тем больше должна возрастать упругая сила воздуха» (Ломоносов, 1937, с. 24, 28). Эти идеи затем более детально уже на количественной основе были разработаны другими основателями молекулярно-кинетической теории газов — Р. Клаузиусом (1937), Д. К. Максвеллом (1937,

1968), Л. Больцманом (1953). Эти представления не вызывают никакого сомнения, они просты и понятны.

Если же мы обратим внимание на механизм разбегания молекул при диффузии в жидкостях и газах, то увидим, что там, оказывается, существуют противоположные представления: в этом разбегании взаимное соударение молекул не играет абсолютно никакой роли. Исследователи не видят принципиального различия между самодиффузией молекул одного и того же сорта и взаимной диффузией разных веществ. По-видимому, первый эту идею высказал в XVIII в. Максвелл (1968): «Согласно нашей теории и в спокойном воздухе совершаются такого же рода движения, как и в диффундирующих газах; разница только в том, что мы легче можем обнаружить движение молекул с места на место в том случае, когда они по природе отличны от тех, между которыми диффундируют» (с. 77). Он говорит, что полным аналогом процессов диффузии и самодиффузии может служить процесс перемешивания пчел, одна часть которых мечена мукой в улье. Через некоторое время свободного полета все меченые и немеченые пчелы перемешиваются между собой.

Таких же представлений придерживался Больцман (1953), отмечая, что «в покоящихся газах ни одно направление движения молекул не может считаться предпочтительным» (с. 35).

Не отличаются от этих представлений и высказывания А. Эйнштейна (1936) о диффузии в жидкостях. По его мнению, диффузионные «перемещения обуславливаются только окружающим растворителем, остальными же растворенными молекулами — лишь в незначительной степени. Поэтому эти перемещения молекул в различные по концентрации части раствора в среднем будут одинаковой величины и столь же часто будут положительными, как и отрицательными. <...> Отдельные молекулы жидкости меняют свои места самым неправильным образом. Это, так сказать бесцельное блуждание молекул растворенного вещества в растворе ведет к тому, что первоначально неравномерное распределение концентрации растворенного вещества постепенно уступает место равномерному» (с. 76). Эйнштейн неоднократно подчеркивал, что «движение отдельных частиц независимо друг от друга» (с. 25).

Аналогично высказывался М. Смолуховский (см. Эйнштейн, Смолуховский, 1936), который в своих расчетах основывался «на двух обстоятельствах: 1) движение отдельных частиц друг от друга независимо и 2) для каждой из частиц все положения в объеме V равновероятны» (с. 346). По его мнению, «диффузия проявляется

просто как результат невозмущенного броуновского движения отдельных частиц» (там же), и поэтому осмотическое давление является следствием этого движения.

Такие представления сейчас в мировой науке не то что доминирующие, они практически единственные и считаются классическими. Поэтому их можно встретить в любом учебнике физики. В соответствии с ними в типичном виде механизм диффузии представляется следующим образом в изложении, например, Р. Робинсона и др. (1963): «В растворах, содержащих одно растворенное вещество, происходит диффузия этого вещества из области повышенной концентрации в область пониженной концентрации. Одновременно с этим происходит диффузия растворителя в противоположном направлении. Однако если выделить два соседних элементарных объема, то окажется, что некоторая доля частиц из первого объема перемещается по направлению ко второму элементарному объему, а какая-то доля частиц из второго объема — в прямо противоположном направлении. Если концентрация в первом элементе объема больше, чем во втором, то число частиц, покидающих этот объем, больше числа попадающих в него частиц. Иными словами, возникает отличный от нуля поток растворенного вещества в направлении более низкой его концентрации» (с. 332).

Таким образом, можно констатировать, что в мировой науке считается общепризнанным, что если расширение газов происходит в процессе взаимного соударения молекул, то при диффузии растворенных веществ взаимное соударение молекул не играет никакой роли и разбегание молекул друг от друга происходит по другому закону. Но в таком случае возникает вопрос, почему же, основываясь на этом, молекулярно-кинетическая теория оказалась не способной удовлетворительно объяснить причину создания осмотического давления через полупроницаемые мембраны?

Я задумался над этим вопросом, и возникла идея: нельзя ли объяснить причину диффузии подобно расширению газов как результат взаимного соударения, но только **одноименных** растворенных молекул? Тогда, может быть, удастся найти решение проблемы осмоса.

3.3.3. Новое объяснение диффузии как осмотической силы, возникающей в результате соударения одноименных растворенных молекул

Следует сразу отметить, что в чистом виде теорию диффузии обычно рассматривают для так называемых идеальных растворов,

т. е. растворов с низкой концентрацией, где растворенные молекулы достаточно редко рассеяны в массе растворителя и считается, что их взаимные соударения очень редки. Но надо обратить внимание, что каждая молекула в газах и жидкостях соударяется друг с другом с частотой 10^{10} – 10^{28} раз в секунду (Максвелл, 1968; Карапетьянц, 1994). Если сравнить это невообразимо огромное число соударений с общим соотношением растворенных молекул, даже с таким низким, как, например, 1:1000 или 1:10000, то даже при еще меньшей концентрации число их взаимных соударений остается весьма значительным, поскольку различия между этими цифрами несопоставимо велики. Поэтому вряд ли правомерно считать, что соударения одноименных молекул даже в низкоконтрированных растворах редки. При этом следует отметить следующее: например, для так называемых идеальных, достаточно разреженных, газов признается, что, хотя столкновения между молекулами редки, но именно они «существенны для самого факта установления определенных тепловых свойств» (Ландау и др., 1969).

Задача определить роль соударения одноименных растворенных молекул в диффузии никем из классиков молекулярно-кинетической теории газов не ставилась, а значит, и не делалась попытка ее решить. Р. Клаузиус (1937), давший первое обстоятельное изложение молекулярно-кинетической теории газов, сосредоточился на определении давления газов на стенки сосуда, средней длины свободного пробега молекул, внутреннего трения газов, теплового движения молекул. В работах Максвелла и Больцмана существенное внимание посвящено исследованию распределения скоростей молекул, в результате чего было установлено статистическое распределение молекул по скоростям в состоянии термодинамического равновесия, названное распределением Максвелла — Больцмана. Также Максвелл показал, что в газе кинетические энергии молекул выравниваются для всех молекул независимо от их массы.

В пояснении к кинетической теории газов Максвелл (1937) поставил и решил 23 задачи. Среди них, например, такие:

- 1) два шара, движущиеся в противоположных направлениях со скоростями, обратно пропорциональными их массам, сталкиваются друг с другом, следует определить их движение после удара;
- 2) найти вероятность того, что направление скорости после удара лежит между заданными пределами;

3) даны направления и величины скорости двух шаров до их столкновения, а также линия центров в момент удара, нужно найти их скорость после столкновения;

4) определить среднее число частиц, скорости которых лежат между заданными пределами после большого числа столкновений между большим числом одинаковых частиц.

Подобным же образом он формулирует другие задачи.

Среди этих задач нет ни одной, посвященной изучению роли в диффузии соударений одинаковых растворенных молекул.

Эйнштейн и Смолуховский, как следует из их работ (см. выше), также не задумывались над этим вопросом, так как, очевидно, считали что такого вопроса не существует.

Также не увенчались успехом мои попытки найти что-нибудь, касающееся этого вопроса, в последующих научных работах и учебниках по физике XIX, XX и начала XXI вв.

Таким образом, приходится сделать заключение, что я, по-видимому, первый обратил на это внимание и поэтому предлагаю свой, по существу, первый вариант объяснения. С этой целью я сформулирую вопрос несколько иначе: различается ли путь движения молекулы, когда она движется среди молекул только растворителя и когда она движется среди них и определенного количества таких же растворенных одноименных молекул?

3.3.3.1. Анализ пути хаотического движения отдельной молекулы в растворе газа

Проанализируем путь хаотического зигзагообразного движения молекулы газа, присутствующего в небольшом количестве (менее 50 %), например водорода, среди количественно преобладающего кислорода, который является, по существу, газообразным раствором. Каждая молекула водорода, согласно теории вероятности, будет двигаться хаотически равновероятно в сторону или кислорода, или смеси газов. Эта молекула в чистом кислороде будет соударяться только с его молекулами и продолжит хаотическое движение в этой части объема. Если молекула двинется в сторону смеси газов, то она будет значительно чаще соударяться с молекулами количественно преобладающего здесь кислорода, но также, хотя и реже, с молекулами водорода. Возникает вопрос, а будет ли длина хаотичного пути каждой молекулы водорода в обоих случаях одинакова? Современная молекулярно-кинетическая теория отвечает на него положительно. А так ли это?

Обратимся к законам механики. Хорошо известно, что если в процессе соударения двух одинаковых шариков один из них не-

подвижен, то второй, ударяясь о него, останавливается, так как полностью передает ему кинетическую энергию, а первый начинает двигаться с той же скоростью и в том же направлении, что и второй. Такое явление в процессе соударения одинаковых шариков происходит при любой скорости движения второго шарика.

При соударении двух шариков с разными массами, если меньший из них неподвижен, то больший, ударяясь о него, отталкивает его и сам продолжает двигаться в том же направлении, но с меньшей скоростью. Если неподвижный шарик имеет большую массу, то меньший шарик, ударяясь о него, отскакивает назад, а первый начинает двигаться вперед. Ни один из шариков не останавливается после удара ни при какой разности скоростей между ними.

Для случая шариков-молекул, хаотически движущихся в пространстве, это свойство передавать кинетическую энергию математически точно рассчитано, и этот расчет имеется во многих учебниках физики, например Джанколи (1989) или Сивухина (1989). Согласно этому расчету, доля энергии, теряемая частицей при упругом столкновении, максимальна, когда соударяются частицы с одинаковой массой, и эта доля уменьшается при соударении частиц с разной массой. Это свойство уже практически используется для замедления нейтронов в ядерных реакторах. Как известно (Джанколи, 1989), в ядерном реакторе высвобождаются нейтроны (и энергия), когда происходит деление (распад на части) ядер урана-235. Процесс деления осуществляется с заметной скоростью лишь при условии, что ядра урана 235 сталкиваются с очень медленно движущимися нейтронами. Эти нейтроны, испущенные в предшествующих актах деления, движутся очень быстро, поэтому для поддержания цепной реакции скорость нейтронов должна быть быстро замедлена прежде, чем они покинут топливные урановые стержни. Вещество, используемое для замедления нейтронов, называется замедлителем. Можно считать, что атомы замедлителя практически покоятся. Следовательно, если масса атомов замедлителя будет значительно больше или значительно меньше массы нейтрона, то скорость нейтрона не будет заметно уменьшена. Но если использовать замедлитель из вещества, масса атомов которого близка к массе нейтронов, то скорости нейтронов после лобового столкновения уменьшатся фактически до нуля. У самого легкого атома водорода масса почти точно совпадает с массой нейтрона, поэтому водород мог бы служить идеальным замедлителем. Но обычно водород имеет сильную тенденцию к поглощению нейтронов, и вследствие этого он бесполе-

зен для использования. Применяют протон водорода, так называемый дейтерий или тяжелый водород, масса которого всего лишь в два раза больше массы нейтрона. Также в качестве замедлителя используют углерод, масса которого не слишком велика по сравнению с нейтроном.

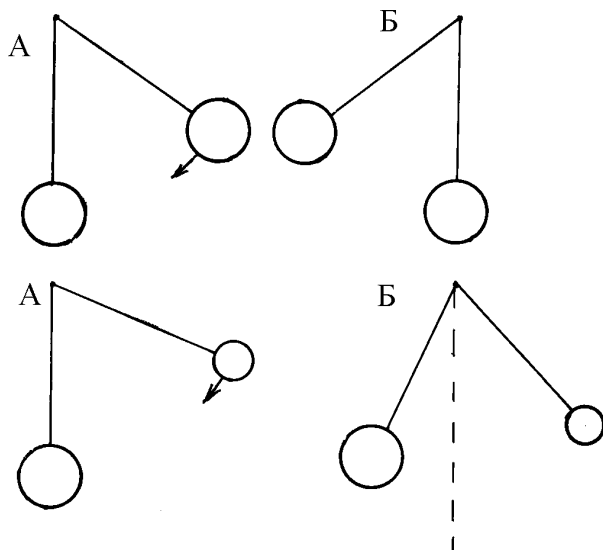


Рис. 15. Соударение подвешенных на ниточках одинаковых шариков (вверху) и разных по массе шариков (внизу). А — до соударения; Б — после соударения.

Следовательно, свойство молекул передавать кинетическую энергию от одной к другой уже используется на практике. Но следует обратить внимание на еще одно свойство соударяющихся шариков-молекул: **в случае столкновений одинаковых шариков один из них может останавливаться, в то время как при соударении разных шариков такого не происходит** (рис. 15). Однако остановка шарика-молекулы означает, что на это время прекращается ее хаотическое блуждание в пространстве, тогда как шарики разной массы после соударения не останавливаются и продолжают хаотически двигаться. Значит, чем чаще соударяются одинаковые шарики-молекулы, тем чаще они, образно говоря, топчутся на месте, тогда как при соударении разных шариков этого не происходит.

Например, можно представить себе, что в каком-то объеме газа имеется 100 неподвижно стоящих в пространстве одноименных молекул. Каждая двигающаяся молекула этого объема, ударяясь о них, останавливается в пространстве и ждет, пока о нее ударится другая молекула и только тогда она может продолжить свой путь. Это время стоянки и ожидания и есть время остановки. Значит, путь движения в пространстве каждой молекулы этого объема будет короче. Если эти 100 молекул будут двигаться с небольшой скоростью, то они также будут влиять на более быстрые молекулы, делая их путь, а также и в среднем путь движения всех молекул в пространстве короче. Поскольку в газе половина молекул движется со скоростью, меньшей какой-то средней скорости, а вторая половина – с большей, то всегда будет сказываться на перемещении каждой молекулы в пространстве следующий фактор: более быстрые молекулы, полностью меняясь кинетическими энергиями при каждом соударении с одноименными медленными молекулами, замедляют свое продвижение в пространстве.

Если в этом объеме появляются другие молекулы, масса которых больше или меньше, чем молекул основного объема, то соударение со стоящими на месте или медленно двигающимися молекулами их не останавливает, они продолжают быстро двигаться. Значит, путь движения в пространстве этих «чужих» молекул будет больше, чем одноименных. Следовательно, в системе одинаковых молекул стоящие на месте или медленно двигающиеся молекулы являются как бы тормозом, останавливая их движение в пространстве и делая их путь короче. Для молекул другой массы, попавших в эту систему, такого тормоза нет, поскольку они не останавливаются, а продолжают движение при соударении.

Следует отметить, что данный фактор играет роль также в выравнивании кинетических энергий всех молекул разного веса в соответствии в законом Максвелла, когда более тяжелые молекулы двигаются медленнее легких. Только в данном случае эти соударения влияют также на соотношение скоростей их теплового движения. Это изменение скоростей, по моим представлениям происходит потому, что более тяжелая молекула, ударив более легкую, оказывается после соударения более длительное время ближе к точке соударения, чем легкая молекула, так как ее масса больше и она отталкивает легкую молекулу с большей скоростью. Поэтому после каждого удара тяжелая молекула задерживается в пространстве в процессе движения, а легкая молекула, наоборот, после каждого соударения ускоренно двигается в пространстве и

в конце концов совершает движение быстрее, чем тяжелая, как относительно нее, так и в целом в пространстве.

Следовательно, при соударении молекул разной массы происходит изменение соотношения скоростей около точки соударения, т.е. скорость более тяжелых замедляется и сокращается путь их движения в пространстве, а путь более легких, наоборот, увеличивается. При соударении одинаковых молекул тормозится движение каждой быстро двигающейся молекулы, и значит, уменьшается путь движения в пространстве всех молекул, поскольку скорость каждой молекулы может быть как больше, так и меньше. Только если в первом случае движение тяжелых молекул замедляется за счет их большей массы, не позволяющей им отскакивать от легких молекул с большей скоростью, то во втором случае торможение происходит за счет полного обмена кинетической энергией между быстрыми и медленными молекулами. В обоих случаях средние скорости теплового движения молекул не изменяются, т.е. не меняется температура газа, но различается скорость удаления каждой молекулы от точки соударения.

Именно это различие в характере соударения одинаковых и разных по массе молекул я впервые предлагаю использовать для объяснения диффузии веществ.

Вернемся к рассмотрению диффузионного движения молекулы водорода в кислороде. Если она двинется в сторону молекул чистого кислорода, то, соударяясь с ними, она будет не «топтаться» на месте, а хаотически блуждать среди массы растворителя. Если же молекула водорода двинется в сторону смеси молекул кислорода и водорода, то в случае соударения с последними она будет временно приостанавливать свой бег в пространстве, т.е. «топтаться» на месте, сокращая свой хаотический путь от исходной точки. Значит, если, например, молекула водорода «рисует» в пространстве зигзагообразную фигуру в виде восьмерки, то среди смеси газов она окажется недорисованной на несколько звеньев.

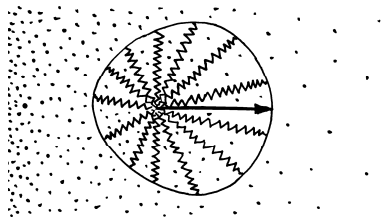


Рис. 16. Вероятностный контур относительной длины хаотического блуждания в растворе молекулы растворенного вещества в результате соударения с одноименными молекулами в единицу времени при наличии градиента концентрации

Следовательно, общее расстояние хаотического движения молекулы водорода среди чистого кислорода за единицу времени будет длиннее, чем общее расстояние, которое она проходит среди смеси водорода и кислорода. Причем чем больше концентрация водорода, тем меньше будет это расстояние. Получается, что при диффузии растворенных молекул их путь в сторону чистого растворителя длиннее и, значит, короче в сторону смеси газов, и чем больше градиент концентрации, тем больше различие этих путей (рис. 16). Следовательно, разбегание молекул в процессе диффузии осуществляется по такому же принципу за счет взаимного соударения молекул (но только одноименных), как и расширение газов в сторону пониженного давления (см. рис. 8). Только диффузионное разбегание молекул происходит гораздо медленнее: настолько, насколько хаотический путь блуждания молекул от соударения до соударения с одноименными молекулами больше свободного пробега молекул газа.

Эта простая идея, на которую следовало бы давно обратить внимание, имеет принципиальное значение для нового объяснения причины диффузии веществ и осмотического давления. Никем из классиков молекулярно-кинетической теории газов и жидкостей она не высказывалась, потому что все они исходили из представления, что движения диффундирующих молекул равновероятны во все стороны как при диффузии, так и самодиффузии. Максвелл в своей первой статье по кинетической теории газов, доложенной на собрании Британской ассоциации в 1859 г. начал с указания на то, что при столкновении двух упругих шаров все направления движения отдачи являются равновероятными (Максвелл, 1937; Бруш, 1968; Франкфурт, 1968; Полак, 1984). Эта идея в той или иной форме была повторена и служила основой для расчетов в работах Больцмана, Эйнштейна, Смолуховского и многих других ученых. Действительно, нет никакого сомнения в том, что непосредственно после соударения все направления отскоков являются равновероятными. Для этого достаточно простого доказательства, приведенного Максвеллом и занявшего всего половину страницы текста. Но из этого еще не следует, что равновероятными и одинаковыми по величине являются все направления хаотического блуждания молекулы в пространстве. А именно это и делают все исследователи, когда характеризуют механизм диффузии, как, например, приведенный выше (Робинсон и др., 1963; Jost, 1952): диффузионный поток больше в сторону меньшей концентрации раствора только потому, что в эту сторону переходит больше молекул, чем с обратной стороны, где этих молекул меньше, при условии, что отдель-

ные молекулы не имеют преимущественного направления в пространстве движения. Я же развиваю идею, что не только поэтому, а еще и потому, что каждая из растворенных молекул совершает более длинный путь в сторону меньшей концентрации молекул, чем в сторону с большей концентрацией за единицу времени, и поэтому как бы отталкивается растворенными молекулами в сторону их меньшей концентрации, подобно расширению газов в сторону пониженного давления. Но в отличие от газов это «отталкивание» осуществляется хотя и в результате более частого соударения с одноименными молекулами, но за счет того, что в процессе соударения появляется различие в длине пути хаотического движения в сторону большей и меньшей концентрации молекул. Данное различие обусловлено «топтанием» растворенных молекул на месте при их соударении с одноименными растворенными молекулами. Это «топтание» происходит потому, что соударение одинаковых шариков - молекул приводит к максимальной потере скорости и энергии движения наиболее быстрых из них, т. е. к их временной частичной остановке, что подтверждается использованием замедлителей быстрых нейтронов в ядерных реакторах.

3.3.3.2. Важный аспект проблемы диффузии — различие в степени активности-пассивности диффундирующих молекул газа-растворителя и растворенных в нем молекул

Суть вопроса состоит в том, что если, например, молекулы водорода присутствуют в небольшом количестве среди молекул кислорода и диффундируют в нем, то они активно продвигаются в сторону пониженной концентрации, так как определенным способом отталкиваются друг от друга, образуя, как и в газах, своеобразный решеточно-пружинный механизм. В отличие от них количественно преобладающие молекулы кислорода, составляющие основу растворителя, его непрерывный континуум, почти все время сталкиваются друг с другом и поэтому не имеют возможности определить, в какую сторону им двигаться. Они являются вмещающей средой для растворенных в ней молекул водорода, поэтому, если последние имеют возможность в этой массе самостоятельно двигаться в каком-либо направлении, то сама эта масса не в состоянии выбрать направление движения. Она способна только пассивно заполнять пространство, откуда ушли молекулы растворенного в ней водорода.

Если обратиться к решеточно-пружинной модели, то можно представить себе, что этот механизм для водорода действует активно, а для количественно преобладающего кислорода — пас-

сивно. По существу, первый активно разжимается, а второй только пассивно следует этому разжиманию, не позволяя газам в целом изменить свое давление в ходе этого процесса, т. е. пассивно заполнять вакуум позади движущихся молекул водорода.

Если, например, в толпе людей с красными повязками на голове имеется небольшое количество людей с белыми повязками, то «белые» видя друг друга рассеянными в толпе, вполне могут определить направление своего движения, чтобы равномерно рассредоточиться в массе «красных», в то время как последние, видя в своем окружении в основном своих «красных», самостоятельно не могут определить, куда им надо передвигаться, чтобы их распределение в толпе было равномерным. Это можно сравнить с тем, как группа пловцов в бассейне со старта начинает двигаться вперед, а вода, только пассивно обтекая их, смыкается позади, не позволяя там создаться вакууму. Сама же вода не обладает способностью самостоятельно оттеснить пловцов от стенки.

3.3.3.3. Объяснение силового эффекта осмотического давления диффундирующих газов

Выше была приведена ссылка на Робинсона и др. (1963), давших типичное объяснение диффузии, которое можно встретить в десятках других научных работ и учебников, в том числе и самых новейших. Впервые такое объяснение дано при теоретическом выводе коэффициента диффузии в 1908 г. Эйнштейном (см. Эйнштейн и др., 1936), который вместе со Смолуховским считал, что именно в процессе беспорядочного «бесцельного» блуждания растворенных молекул в объеме растворителя независимо друг от друга создается диффузионный поток, обладающий силой осмотического давления.

Однако утверждение, что таким образом можно создать давление, является, по моему мнению, глубоко ошибочным, так как при этом не учитывается движение молекул растворителя, также бесцельно блуждающих в растворе, и каждая из них может с одинаковой скоростью переходить в сторону раствора как с меньшей, так и с большей концентрацией. Поскольку в первом объеме раствора молекул растворителя больше, чем во втором, то, по Эйнштейну, из него во второй объем за единицу времени будет переходить больше молекул растворителя, чем в обратном направлении, и значит, будет создаваться диффузионный поток растворителя в сторону раствора с повышенной концентрацией растворенных молекул. Следует отметить, что именно такое толкование осмоса, как силовой переход молекул растворителя через мембрану

из раствора с меньшей концентрацией растворенных молекул молекул в сторону с большей их концентрацией, является сейчас господствующим.

Из этих рассуждений следует, что в растворе, имеющем градиент концентрации, растворенные молекулы, согласно Эйнштейну и Смолуховскому, а также и Вант-Гоффу, создают силовое давление в сторону раствора с пониженной концентрацией, а на основе современных представлений молекулы растворителя создают точно такое же силовое давление в обратную сторону через мембрану в раствор с большей концентрацией. Значит, эти две одинаковые силы должны взаимно компенсироваться, и никакого осмотического давления в процессе диффузионного движения молекул не будет создано.

Удивительно, что эти два противоречащих друг другу представления о создании диффузионного осмотического давления существуют одновременно и признаются правильными и, как я отмечал, ссылки на них встречаются одновременно в ряде соответствующих учебников и научных работ.

Для объяснения этого противоречия необходимо обратиться к теории встречной диффузии газов. Представим себе, что имеются два газа с одинаковой молекулярной массой, например два изотопа одного и того же элемента, которые разделены перегородкой. После снятия перегородки они диффундируют друг в друга, и первый из них диффузионным способом проникает во второй точно на такое же расстояние и за точно такое же время, что и второй в первый. Значит, давление, создаваемое диффундирующими газами, будет равным и направленным в противоположные стороны, т. е. в целом оно взаимно компенсируется, никак не проявляясь.

Совсем другое дело, когда начинают взаимно диффундировать газы, имеющие разную молекулярную массу. Об этом пишет Больцман (1953, с. 125–126), отмечая, что при этом молекулы газа с меньшей молекулярной массой, имея большую скорость движения и соответственно больший коэффициент диффузии, будут продвигаться быстрее в сторону более тяжелого газа, чем последний в обратном направлении. Так как, согласно закону Авогадро, в том и другом направлении должно двигаться одинаковое количество молекул, то для теоретического вывода коэффициента диффузии газов приходится накладывать равный поток смеси газов в сторону противоположную движению более быстрых молекул. Совершенно очевидно, что более быстро движущиеся молекулы создают реальное давление в газе, заставляя всю массу газа перете-

кать в обратном направлении. Более медленно движущиеся тяжелые молекулы не в состоянии компенсировать это давление легких молекул.

По-моему, именно это давнее представление, кстати, также часто упоминаемое в учебниках и научных работах, является важнейшим для понимания сущности осмотического давления диффундирующих газов и жидкостей. Это давление практически проявляется только в случае, если взаимно диффундирующие вещества различаются по своему молекулярному весу. В частности, практическое проявление этого давления можно наблюдать при диффузии газов через пористую мембрану, о чем упоминал Больцман (1953); конкретный эксперимент приведен также в учебнике Кикоина и др. (1976). Сущность эксперимента заключается в том, что если закрытый сосуд из пористого материала, заполненный воздухом, поместить в атмосферу водорода, то молекулы последнего, имея большую скорость движения, быстрее проникают через поры сосуда, чем воздух в обратном направлении. Поэтому в сосуде повышается общее газовое давление. Это давление, по моему мнению, и есть осмотическое давление диффундирующих газов, проявляющееся только в случае встречной диффузии молекул, различающихся молекулярным весом.

Каким же образом это давление создается в растворах жидкостей и газов, содержащих относительно небольшое количество растворенных молекул? Если исходить из общепринятых сейчас представлений о независимости блуждания растворенных молекул друг от друга в среде растворителя и равновероятности их присутствия во всех точках объема, то объяснить это не представляется возможным, так как при этом самодиффузия одинаковых молекул принципиально ничем не отличается от собственно диффузии разных молекул. Отличается ли скорость движения молекулы растворителя от скорости диффундирующей молекулы или нет, не имеет никакого значения, так как молекулы в одинаковой степени «бесцельно» хаотически двигаются в объеме раствора равновероятно во все стороны, не создавая никакого избыточного давления в какую-либо сторону.

Но здесь следует попробовать дать объяснение, основываясь не на различиях в скоростях движения молекул, как было показано выше, а на различиях в массе их молекул. И тогда мы возвращаемся к результатам анализа движения молекул в пространстве в результате соударения одинаковых и разных по массе шариков-молекул. Было показано, что в процессе соударения одинаковых молекул они, передавая в максимальной степени кинетическую

энергию и скорость движения друг другу, делают как бы остановку в пространстве, задерживая этим свое продвижение, в то время как при соударении разных по массе молекул этого не происходит. Значит, если растворенная молекула двинется в сторону раствора с более высокой концентрацией, то она, чаще соударяясь с одноименными молекулами, будет чаще останавливаться, и поэтому ее общий хаотический путь в пространстве будет короче, чем общий хаотический путь в сторону раствора с меньшей концентрацией. В результате соударения появляется различие в длине пути молекулы в сторону раствора с большей или меньшей концентрацией. Причем, чем больше градиент концентрации, тем больше это различие. Так же расширяются газы в сторону пониженного давления: чем больше градиент концентрации этих молекул, т. е. градиент давления, тем больше различие в длине свободного пробега каждой молекулы в сторону более высокого и низкого давления на вероятностном контуре их свободного пробега. Только при диффузии длина свободного пробега заменяется длиной хаотического блуждания растворенных молекул от соударения до соударения друг с другом.

По существу, растворенные молекулы создают свой независимый от растворителя своеобразный решеточно-пружинный механизм, который с силой заставляет молекулы разбегаться в сторону пониженной концентрации, подобно тому, как соответствующий решеточно-пружинный механизм газов заставляет их расширяться в сторону пониженного давления. Только если первый механизм расширяется очень медленно вследствие долгого блуждания молекул в растворе до их встречи с одноименными молекулами, то второй делает это очень быстро, почти мгновенно, вследствие того что осуществляется в процессе свободного полета молекул в пространстве.

Таким образом, мы приходим по существу к новому очень простому объяснению закона Вант-Гоффа о равенстве газового и осмотического давлений.

Растворенные в жидкости молекулы расширяются и создают такое же давление, как свободный газ в такой же концентрации, потому, что они создают в объеме раствора за счет соударения с одноименными молекулами подобие решеточно-пружинного механизма, сходного с таковым в газах и заставляющего молекулы с силой разбегаться в сторону меньшей концентрации.

Если поставить на их пути перегородку, то растворенные молекулы будут чаще соударяться с ней со стороны раствора с более высокой концентрацией, чем с обратной стороны и стремятся

с силой ее передвинуть. Но в отличие от газов сделать это они могут только если есть возможность переместить растворитель в обратном направлении.

При таком объяснении силовое давление растворенных молекул создается за счет большей длины их свободного блуждания в объеме раствора до соударения с себе подобными в сторону чистого растворителя, что заставляет всю массу раствора перетекать в обратном направлении. Это происходит так же, как было показано выше на примере взаимной диффузии разных по молекулярной массе газов, где давление конкретно проявляется в случае диффузии через пористые мембраны.

3.3.3.4. Экспериментальное подтверждение явления диффузии как следствие соударения одноименных молекул растворенных веществ

Для подтверждения этого можно провести простейшие экспериментальные наблюдения на примере растворения в воде красящего вещества — перманганата калия (обычной марганцовки). Если взять два кристаллика этого вещества и поместить их одновременно на небольшом расстоянии друг от друга на поверхности стекла или фарфоровой тарелки под тонким слоем воды, то вокруг них быстро начнут расширяться ярко окрашенные диффузионные фронты раствора марганца. Причем эта диффузия происходит преимущественно сначала в граничной зоне твердой поверхности на дне, т. е. представляет собой типичную двухмерную диффузию, обусловленную гравитационной отсадкой более тяжелых молекул марганца. В объеме жидкости явление расширения фронтов в подобной форме не наблюдается, так как, во-первых, скорость диффузии здесь гораздо ниже и, во-вторых, вследствие подводных течений фронт распадается на отдельные струи, между которыми нет четких взаимоотношений. Как известно, двухмерная диффузия подчиняется всем законам объемной диффузии, отличаясь только концентрированным распространением вдоль граничной поверхности. Поэтому на ее примере можно судить о закономерностях диффузии в целом. Причем здесь эти закономерности можно наблюдать более четко.

При встрече отмеченных концентрационных фронтов марганца можно наблюдать два явления.

1. Еще до соприкосновения фронтов на расстоянии 1 мм начинается деформация внешнего контура фронтов, которая затем выражается в появлении разделительной слабее окрашенной полосы между ними. Подобную деформацию контура фронтов мож-

но еще более четко наблюдать на примере растворения какого-либо типичного поверхностно-активного вещества, ореолы которого на поверхности воды искривляются еще до соприкосновения друг с другом, например, используемые для малярных работ (известковой побелки) красители, содержащие такие поверхностно-активные вещества.

Автором это явление названо *эффектом нагонной волны при встречной диффузии в растворе*. Здесь молекулы растворенного вещества своим активным продвижением создают гидродинамическое воздействие на молекулы воды, способствуя возникновению поля скоростей вокруг них. Это, так называемое «кооперативное» движение молекул описано в ряде работ на примере диффузии сравнительно крупных броуновских частиц в суспензиях, коллоидах и полимерных растворах (Бэтчелор, 1980; Хазанович, 1980). Сами эти вопросы гидродинамического взаимодействия не являются предметом дискуссии в данной работе. Но автором обращено внимание на то, что это взаимодействие проявляется именно в виде подобия нагонной волны от фронта активно двигающихся растворенных молекул еще до начала соприкосновения фронтов. Это подобно тому, как две флотилии лодок, двигающихся навстречу друг другу, сначала соприкасаются своими нагонными волнами, которые в первое мгновение тормозят их продвижение. В данном случае молекулы растворенного вещества ведут себя не как пассивные субъекты, хаотически бесцельно блуждающие в массе воды и двигающиеся по аналогии с броуновскими частицами в ту сторону, куда их оттолкнули молекулы воды, а как активные частицы, обладающие своим независимым механизмом движения и активно продвигающиеся в ту сторону, где их концентрация меньше.

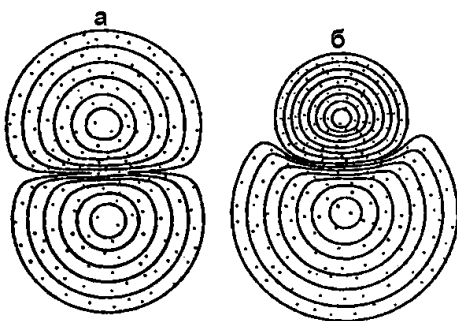
2. Концентрационные фронты марганца, расширяясь дальше, соприкасаются друг с другом, затем происходит деформация этих фронтов около разделительной, слабее окрашенной зоны, которая постепенно приобретает все более густую окраску, но сохраняется длительное время. Причем изоконцентрационные линии изменяют свою круговую конфигурацию на эллипсоидальную уплощенную, создавая здесь, в участке их встречи, больший градиент концентрации (рис. 17а). Создается впечатление упругого сжатия этих фронтов в данном участке. Характерно, что если при эксперименте второй кристаллик перманганата калия опустить в воду несколько позднее, чем первый, разделительная, слабее окрашенная зона между ними, будет иметь конфигурацию, выпуклую в сторону первого (см. рис. 17б). В этом случае фронт с более высоким градиен-

том концентрации вдается во фронт с меньшим градиентом концентрации, расширяющийся медленнее.

В данном случае, если продолжать аналогию с плывущими навстречу друг другу флотилиями лодок, деформация фронтов, т. е. задержка продвижения молекул марганца, может быть объяснена только их соударениями. Значит, эти молекулы двигаются не независимо друг от друга, а «узнают» себе подобных и при встречном движении, соударяясь, тормозят это движение. Именно об этом свидетельствует деформация фронтов. Но в таком случае следует признать, что в диффузионном продвижении молекул решающее значение имеет само их соударение. Причем это свойственно и растворам самых низких концентраций — так называемым идеальным растворам, так как деформация фронтов начинается с самого начала соприкосновения их самых слабоконцентрированных участков.

Если же проследить встречное движение концентрационных фронтов разного химического состава, то подобной резко выраженной деформации фронтов после их встречи не наблюдается.

Рис. 17. Эффект взаимного торможения диффундирующих навстречу друг другу концентрационных фронтов раствора марганца при одинаковых (а) и различающихся (б) градиентах концентрации. Линиями показаны изоконцентраты растворов



Таким образом, отмеченный эффект взаимного торможения диффундирующих навстречу друг другу фронтов одноименных молекул растворенного вещества свидетельствует о том, что они сами создают впереди себя «нагонную волну» растворителя, и, кроме того, своим продвижением они, соударяясь, задерживают продвижение встречных подобных себе молекул, производя деформацию концентрационных фронтов из сферической формы в эллипсоидальную. Это свойственно в одинаковой степени как высококонцентрированным зонам растворов, так и совершенно разбавленным, т. е. идеальным. Молекулы марганца «узнают» друг друга независимо от степени разбавленности раствора.

Следовательно, растворенные молекулы обладают своим, независимым от молекул растворителя механизмом, заставляющим их активно двигаться, как флотилии лодок. Решеточно-пружинная модель такого механизма движения описана автором выше. Для понимания ее необходимо отказаться от представлений о диффузии молекул в результате их «бесцельного» хаотического блуждания в массе растворителя и признать, что причиной расширения диффузионных фронтов является взаимное соударение одноименных молекул растворенного вещества.

3.3.3.5. Формулировка нового правила в молекулярно-кинетической теории диффузии

Из вышеприведенного анализа следует, что диффузия растворенных молекул создает эффект силового давления на всю массу раствора, заставляя его гидродинамически перетекать в сторону раствора с большей концентрацией молекул. Это происходит за счет того, что растворенные молекулы в растворителе создают в результате соударения друг с другом своеобразный решетчато-пружинный механизм, который отталкивает их друг от друга, и поэтому они относительно быстрее двигаются в сторону более низкой концентрации раствора, чем в обратную. В то же время молекулы растворителя диффундируют как единый непрерывный континуум одинаковых молекул, т. е. осуществляют самодиффузию, не имеющую эффекта силового давления, так как при этом одинаковые молекулы равновероятно перемещаются во все стороны, взаимно компенсируя создаваемое ими давление.

Поэтому повторяемое во всех современных научных работах и учебниках представление Эйнштейна о том, что при диффузии перемещения растворенных молекул «в различных по концентрации частях раствора в среднем будут одинаковой величины и столь же часто будут положительными, как и отрицательными», ошибочно. Таким образом, осуществляется только самодиффузия, при которой нет эффекта осмотического давления, и поэтому она не имеет никакого отношения ни к осмосу, ни к явлениям переноса количества вещества вообще.

Наиболее эффектно и совершенно очевидно осмотическое давление растворенных веществ проявляется на примере двумерной диффузии поверхностно-активных веществ. Если на поверхность воды положить соломинку и с одной ее стороны в воду поместить каплю поверхностно-активного вещества, то последнее, расширившись по поверхности воды, как пружина, передвинет соломинку в сторону чистой поверхности.

Также непосредственно осмотическое давление растворенных веществ передается через поры мембран в том случае, если они пропускают не растворитель, а только растворенное вещество, так как в отмеченных выше опытах Л. Мейера, когда спиртовой раствор отделен от чистого растворителя каучуковой перегородкой, пропускающей спирт, но не воду. Здесь, по моему мнению, осмотическое давление растворенных молекул спирта прямо передается через микропоры на другую сторону мембраны, и молекулы при переходе туда повышают осмотическое давление.

В соответствии с вышесказанным я сформулировал следующее новое правило диффузии:

Диффузионное движение растворенных в газе и жидкости молекул (присутствующих в растворителе как непрерывном континууме) и создание ими осмотического и двухмерного давлений происходит в результате соударения одноименных растворенных молекул и их удаления друг от друга по принципу действия решеточно-пружинного механизма подобно (но не тождественно) расширению газов в сторону пониженного давления.

По существу, это правило дополняет известный закон Вант-Гоффа, раскрывая механизм его действия.

Новое объяснение на основе этого правила причины осмоса и других поверхностных явлений, будет дано в разделе 4.8.2. следующей главы, посвященной осмотической составляющей СРПС.

Глава 4. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

4.1. Поведение молекул жидкости на границе с газом, создающее действие Т-СРПС

Как отмечалось выше, в настоящее время общепризнано, что в контакте с газовой средой молекулы жидкости образуют постепенный переходный разуплотненный слой. Даже Френкель (1975), считавший, что это предположение «является заведомо неправильным» (с. 358), признавал его справедливым для «области температур, близких к критическим». По существу, дискуссия сейчас ведется только о толщине этого переходного слоя и о том, осуществляется этот переход плавно или ступенчато. Выше было показано, что первопричиной формирования разуплотнения в поверхностном слое является тепловое движение молекул. Мной также развиваются представления о том, что молекулы жидкости совершают активированные скачки на расстояния, превышающие среднее расстояние между молекулами, с силой расталкивая встречающиеся на их пути молекулы и образуя позади себя свободное пространство в виде дырок или «пенистых бурунов». Эти представления положены в основу механизма создания Т-СРПС жидкостей на границе с газообразной средой. Суть этого механизма заключается в следующем.

Наиболее энергичные молекулы, совершая скачки в поверхностном слое, выскакивают за пределы поверхности жидкости, удаляясь в воздух (испарение), или же возвращаются, не в силах преодолеть ван-дер-ваальсовое притяжение всей поверхностной массы жидкости. Именно эти молекулы своими скачками за пределы поверхности жидкости создают верхнюю часть разуплотненного поверхностного слоя; нижняя его часть создается в результате того, что после ухода скачущих молекул позади них остаются дырки, создающие разуплотнение в самой массе жидкости. Это изложено Ван-дер-Ваальсом (1936), выделившим верхний слой, состоящий из «сжатого пара», и нижний слой, представленный «расширенной жидкостью».

Однако никто не сделал попытки проделать дальнейший анализ результатов этой деятельности молекул и определить, как эта деятельность проявляется в природе. Логический анализ приводит к следующим выводам.

Если вообразить себе мгновенное появление на границе поверхностного слоя воды с воздухом (точнее, с паром) параллельной ему твердой плоскости, то на самой внешней границе слоя об

нее будут ударяться в основном молекулы, испаряющиеся с поверхности, и наиболее высокоэнергичные молекулы, но находящиеся на излете своего скачка. Их количество будет невелико и энергия движения незначительна, поэтому и давление на плоскость они создадут небольшое. Чем ближе плоскость будет располагаться к границе воды, тем большее количество молекул и со все большими скоростями будет ударяться о нее в направлении от поверхности воды и этим будут создавать все большее давление. Особенно велико будет это усилие в нижней половине разуплотненного слоя в зоне «расширенной жидкости», так как здесь скачок, по существу, только начинается и молекулы и обладают наибольшей энергией, достаточной, чтобы раздвинуть саму массу плотной жидкости и образовать в ней дырки. Иными словами, здесь суммарная сила ударов равна той силе, которая приводит к расширению самой жидкости в ее глубине при повышении температуры.

Из физики известно, что сила действия равна силе противодействия. Поэтому плоскость будет создавать давление на массу молекул жидкости, отодвигая ее от себя, и этим поддерживать разуплотненное состояние жидкости. Если в верхней части поверхностного слоя это противодействие будет небольшое, то в нижней части оно будет равно силе температурного расширения. Значит, с такой максимальной силой плоскость должна будет давить на поверхность жидкости, чтобы ликвидировать разуплотнение. Если жидкость сможет противодействовать этому огромному давлению, например, находясь в плотно закрытом сосуде под прессом, то размеры разуплотненного слоя можно свести к нулю, когда сила давления равна силе температурного расширения. Если же жидкость находится в открытом сосуде, то она будет сопротивляться этому только с небольшой силой веса гидростатического столба жидкости. Например, в стакане воды или вообще в нижней части сосудов, общий гидростатический вес которых не превышает силы температурного расширения, это разуплотнение будет всегда существовать в контакте со стенками сосуда.

Отсюда следует, что поверхностный слой в процессе своего формирования создает большую силу, равную силе температурного расширения. Это и есть температурная составляющая силы разуплотнения поверхностного слоя – Т-СРПС, создающая и поддерживающая разуплотненное состояние поверхностного слоя в контакте как с газообразной средой, так и с твердыми веществами.

Подобную модель формирования поверхностного слоя можно построить, используя понятие о вероятностном контуре свободного

пробега. В поверхностном слое жидкости вероятностный контур свободного пробега, которым здесь является контур флюктуационного скачка, обращен не внутрь жидкости, а наружу (рис. 18). Это связано с тем, что молекулы, расположенные на поверхности воды, способны делать скачок не в глубь воды, а только наружу, в сторону воздуха. Как показано выше, причина скачков в том, что молекулы разгоняются за счет ударов о них соседних (расположенных сзади) молекул до такой скорости, когда они способны совершить скачок, т. е. «прострел» сквозь массу молекул жидкости, расталкивая их. Молекулам, расположенным на поверхности (со стороны газа), ничто не может придать такого ускорения и направить их внутрь жидкости вследствие отсутствия с этой стороны ее молекул. А со стороны жидкости такое ускорение создается легко, и молекулы делают скачки в сторону газа, вылетая за пределы поверхности на расстояние, которое позволяют сделать дальнотягущие ван-дер-ваальсовы силы притяжения молекул. Если величина скачка больше интервала действия этих сил, то молекулы вылетают в газ, осуществляя испарение жидкости, а если меньше – то своим временным появлением за ее пределами они принимают участие в разуплотнении жидкости. Чем глубже в жидкости располагается молекула, тем больше со стороны поверхности слой молекул, способных разогнать ее до скорости, достаточной для активированного скачка в направлении также и внутрь жидкости. В этом случае вероятностный контур приобретает конфигурацию асимметричного эллипсоида вращения с центром, смещенным внутрь жидкости (см. рис. 18). Значит, хотя для молекулы появляется возможность сделать скачок в глубь жидкости, вероятность этого меньше и (или) также меньше его длина. Следовательно, каждая молекула будет меньше задерживаться при скачке в глубь поверхностного слоя и дольше – при скачке наружу, создавая таким образом ускоренное движение в этом направлении и, следовательно, разуплотнение поверхностного слоя.

Некоторое подобие этой модели поверхностного слоя можно наблюдать на примере сильного проливного дождя. Капли дождя, отскакивая от плоской поверхности асфальта или крыши дома, покрытой тонким слоем воды, образуют слой брызг, плотность которых постепенно уменьшается по направлению от поверхности. Такой слой хорошо виден на темном фоне деревьев, растущих возле дома. Это весьма близкий аналог того, как формируется поверхностное разуплотнение жидкости на микроуровне. Здесь падающие капли дождя с силой отскакивают от крыши, разбиваются на многочисленные брызги и, захватывая часть воды из поверхностного

слоя, стекающей с крыши, создают слой брызг, плотность которого варьирует от плотности самой воды на поверхности крыши до редких брызг на расстоянии 10–20 см от нее. Если бы брызги еще обладали свойством притягиваться друг к другу, то это была бы полная модель формирования поверхностного слоя.

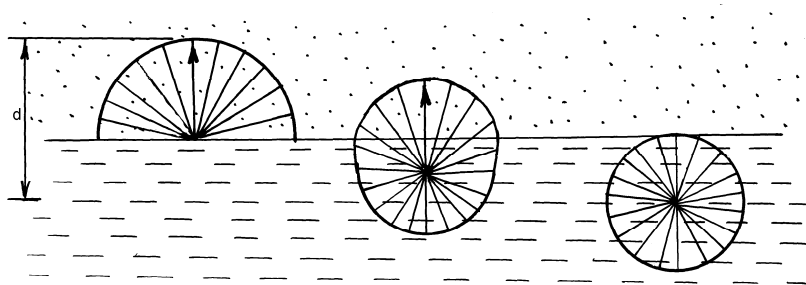


Рис. 18. Вероятностные контуры флюктуационных скачков молекул жидкости на границе воды (штрихи) с воздухом (точки); d – интервал формирования поверхностного слоя воды

В отношении тепловых явлений и величины силы, с которой Т-СРПС создает разуплотнение поверхностного слоя, можно сказать следующее. В жидкостях формирование новых участков поверхностного слоя начинается с действия внешних гравитационных сил, которые растягивают его и, преодолевая предел его прочности, разрывают. Потом в эти разрывы устремляются скачущие с поверхности молекулы, которые, преодолевая притяжение ван-дер-ваальсовых сил, создают над поверхностью сбалансированный разуплотненный слой с пониженной температурой. Здесь в общем наблюдается определенная аналогия с эффектом Джоуля-Томсона. Открывается дроссель, и сжатая плотная масса молекул устремляется в сторону разреженного газа и разуплотняется. При этом этот «дроссель» работает в режиме, соответствующем температурам ниже температуры инверсии. Температура новообразующегося поверхностного слоя понижается, так как все его молекулы гораздо более тяжелые, чем, например, молекулы водорода, и поэтому обычные невысокие температуры для них более низкие, чем температуры инверсии при дроссельном эффекте. Я специально обращаю внимание на это, так как далее будет показано что при горении, когда процессы происходят выше температуры ин-

версии, поверхностный слой, наоборот, нагревается в момент возникновения.

Также образование разуплотненного поверхностного слоя подобно расширению газа под действием поршня, который, перемещаясь, уменьшает плотность газа, и газ охлаждается. Следует обратить внимание на то, что газ при этом обнаруживает также механическое действие силы и совершает механическую работу, так как поршень может поднять определенный груз. Чем больше плотность газа, тем больший груз он может поднять. В дроссельном эффекте такая работа производится компрессорами, перекачивающими газ для поддержания определенной разности давлений.

Следовательно, в поверхностном слое также должно проявляться действие механической составляющей силы, которая сопровождает разуплотнение молекул. Способ ее проявления уже описан на примере внезапно появляющейся в расширяющемся слое твердой плоскости – аналога поршня в сжатом газе. Все скачущие на поверхности молекулы жидкости будут ударяться об эту плоскость-поршень и создавать на нее давление с суммарной силой всех своих ударов, как газ создает давление на поршень и стенки сосудов. Чем ближе эта плоскость к поверхности, тем больше суммарная сила ударов и тем большее давление создают на нее молекулы, заставляя отодвигаться. Эта плоскость находится в поле действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и также должна притягиваться ими к поверхности. Но сила ударов молекул настолько велика, что они легко преодолевает это притяжение и отталкивают плоскость, разуплотняя поверхностный слой. Это подтверждается примером расширяющегося газа, где внутренняя его энергия не только преодолевает ван-дер-ваальсовы силы взаимного притяжения молекул, за счет чего газ охлаждается, но и совершает механическую работу по поднятию груза.

Очевидно, что точно такую же силу необходимо приложить для механического сжатия этой плоскостью поверхностного слоя также, как это наблюдается при сжатии поршнем разреженных газов.

Остается только понять какое внешнее механическое усилие создается при разуплотнении поверхностного слоя, или, сравнивая с моделью движущегося поршня, какой груз может поднять этот расширяющийся слой. Необходимо сравнить это явление с тепловым расширением жидких и твердых веществ при увеличении их температуры. При нагревании увеличивается кинетическая энергия молекул, слагающих вещества, и молекулы с большей скоро-

стью и чаще соударяются друг с другом. Значит, возрастает сила их взаимного отталкивания и поэтому вещество разуплотняется, т.е. расширяется. При этом возросшая кинетическая энергия легко преодолевает притяжение ван-дер-ваальсовых сил и способствует увеличению расстояния между молекулами. Наряду с этим вещество проявляет огромную силу механического расширения, так, например, проявляясь в твердых веществах, может согнуть стальные рельсы или фермы мостов, если в стыках между ними не оставить свободного пространства для расширения. Большая величина этой силы обусловлена тем, что в расширении принимает участие все то огромное количество плотно упакованных молекул, из которых и состоят вещества, а например, в разреженных газах количество молекул невелико и сила их температурного расширения также незначительна.

В создании разуплотненного поверхностного слоя также участвуют все молекулы вещества, совершающие высокоамплитудные тепловые колебания. Значит, и сила, с которой они способны отодвинуть любую плоскость от новообразующейся поверхности и совершить механическую работу, равна силе температурного расширения веществ. Но если при температурном расширении сила создается за счет большей скорости движения молекул, то при создании поверхностного слоя - в результате свободных ударов всех молекул в направлении прочь от поверхности, т.е. как бы движения плоскости – поршня в сторону от поверхности.

Таким образом, при разуплотнении молекул поверхностного слоя в период его возникновения происходят два явления:

- 1) возникновение молекулярно-кинетической силы разуплотнения, которая не только преодолевает ван-дер-ваальсову силу притяжения молекул друг к другу, но и способна механически отодвинуть любую плоскость с силой равной силе температурного расширения веществ. Такую величину эта сила имеет только в самом начале разуплотнения слоя. По мере его расширения она ослабевает и совсем исчезает на расстоянии, больше амплитуды тепловых колебаний молекул на поверхности. Эта сила и есть температурная составляющая силы разуплотнения поверхностного слоя Т-СРПС.
- 2) в результате действия Т-СРПС молекулы оказываются в аномальных для них условиях большего разуплотнения, что сопровождается понижением температуры поверхностного слоя.

Следовательно, все тепловые процессы в поверхностном слое происходят в соответствии с уже изложенным молекулярно-кинетическим правилом тепловых явлений в веществах. По существу, это правило подтверждает существование действия силы – Т-СРПС, так как все тепловые явления в веществах инициируются первичным действием определенных сил.

4.2. Поведение молекул жидкости на границе с твердыми веществами

В вопросе об экспериментальных исследованиях плотности воды в контакте с твердыми веществами существует довольно парадоксальная ситуация. Можно привести ссылки на десяток зарубежных исследований (Nizsche, 1940; Macey, 1942; De Wit et al., 1950; Mooney et al., 1952; Bradley, 1959; Anderson et al., 1958, 1963, 1967; Deeds et al., 1961; Martin, 1962; Hiller, 1964), которыми экспериментально установлена более низкая плотность воды в контакте с минералами глин по сравнению с объемной водой, т. е. показана разуплотненность поверхностного слоя воды. В то же время, если обратиться к аналогичным экспериментам ученых в СССР, то почти все они считают, что плотность воды в контакте с теми же минералами выше плотности воды в объеме жидкости (Думанский, 1960; Овчаренко, 1961; Олодовский, 1974; Кульчицкий, 1975; Железный, 1974; Куриленко, 1970). По-видимому, по этой причине в наиболее авторитетных российских вузовских учебниках по гидрогеологии, например С. Л. Шварцева (1996) и В. А. Кирюхина и др. (1993), при описании связанной воды говорится о более высокой плотности воды в контакте с минералами горных пород. Причем С. Л. Шварцевым эти расчеты сделаны не прямыми, а косвенными методами с использованием приведенных значений константы диссоциации связанной воды; предложенной А. М. Блохом (1969) направленности изменения свойств связанной воды в том же направлении, которое наблюдается при повышении температуры; известного уравнения Вант-Гоффа. По этим расчетам, плотность воды в контакте с монтмориллонитовой глиной около $1,4 \text{ г/см}^3$. В то же время в зарубежном учебнике по нефтяной геологии (Дж. Хант, 1982) приведены данные зарубежных исследователей о пониженной плотности воды в контакте с минералами.

В отношении экспериментального определения повышенной плотности поверхностного слоя воды в контакте с твердыми веществами произошел даже крупный казус. Б. В. Дерягин и др. (1971) экспериментально установили, что вода, сконцентрированная из паровой фазы в кварцевых капиллярах диаметром от 10 до

100 мкм, имела плотность $1,4 \text{ г/см}^3$, повышенную вязкость и ряд других аномальных свойств. Авторы называли ее «аномальная вода» или «вода-2». По сведениям А. Адамсона (1979, с. 264), эти опыты Дерягина были повторены в различных лабораториях Англии и США и в основном подтвердились. Вокруг аномальной воды развернулась бурная полемика. Правительственные фонды этих стран оказали исследователям аномальной воды существенную поддержку. Шли разговоры о получении литров аномальной воды для технических нужд. Сведения о ней попали даже на страницы популярной печати. Ее предложили назвать «поливодой». Было высказано предположение о гексагональной полимерной структуре аномальной воды, разработана соответствующая теория. Большинство научных работ на Национальном симпозиуме по коллоидной химии в США в 1970 г. было посвящено этой аномальной воде.

Но потом, когда с помощью новых методов определили химический состав «воды-2», оказалось, что ее «аномальные» свойства вызваны значительной примесью кремнезема и других компонентов, которые выщелачивались из стенок стеклянных или кварцевых капилляров. Особенно интенсивно вода выщелачивает свежую поверхность в свежежатых капиллярах.

История со сверхплотной водой закончилась в 1974 г., когда Дерягин и др. опубликовали в зарубежном журнале статью, в которой сами признали ошибочность своих представлений, отметив, что аномальная вода представляет собой смесь, включающую коллоидные и молекулярные растворенные примеси.

Учитывая вышеприведенные данные о плотности поверхностного слоя воды, ряд ученых из стран бывшего СССР отмечают эту противоречивость представлений (Злочевская, 1969; Квливидзе и др., 1988; Кульчицкий, 1975; Овчаренко и др., 1989). Также неоднозначны данные численных экспериментов по моделированию статистическими методами, оценивавших плотность контактовых слоев воды то как повышенную, то как пониженную (Фишер, 1961; Квливидзе и др., 1988). Вероятно, именно поэтому, крупнейшие специалисты по изучению глинистых пород (на примере которых обычно проводилось подавляющее большинство экспериментальных исследований) Ф. Д. Овчаренко и Ю. И. Тарасевич, которые ранее сами же экспериментально определяли повышенную плотность поверхностного слоя, в своей более поздней работе (1989) пришли к противоположному заключению: этот слой менее плотный, чем глубинные слои воды. Причем такими свойствами обладает, по их мнению, в первую очередь внешняя большая часть слоя связанной воды, что обусловлено относительно более раз-

порядоченной структурой и разрывом водородных связей молекул. Внутренняя часть слоя связанной воды – так называемый адсорбционный слой прочно связанной воды – толщиной в несколько первых молекулярных слоев – имеет обычно повышенную плотность, хотя авторы отмечают, что он может иметь и пониженную плотность в зависимости от характера разупорядочивающего влияния структуры твердой поверхности.

Кульчицкий (1975) говорит, что адсорбционный внутренний слой связанной воды обусловлен переходом здесь воды в кристаллическую структуру минерала, так что это, по существу, кристаллизационная вода и говорить о ее плотности – то же самое, что «говорить о плотности кристаллизационной воды гипса»

Таким образом, несмотря на противоречивость представлений о плотности поверхностного слоя воды в контакте с твердыми веществами, даже крупнейшие специалисты по изучению плотности этого слоя из стран бывшего СССР пришли к заключению о разуплотненном состоянии его большей части, и это подтверждается экспериментальными исследованиями зарубежных ученых. Такое разуплотнение обычно объясняют разупорядочивающим влиянием структуры твердых контактирующих минералов на структуру воды, т.е. нарушением характера водородных связей молекул.

Я даю другое, а именно молекулярно-кинетическое объяснение формирования разуплотненного поверхностного слоя, основываясь на действии Т-СРПС.

Выше мной показано на примере твердой плоскости, перемещающейся в пределах поверхностного разуплотненного слоя, что разуплотненное состояние поверхностного слоя воды должно существовать в контакте с этой плоскостью, если ее давление на поверхностный слой не превышает силы температурного расширения жидкости. Значит, в условиях поверхности Земли и на определенных глубинах земной коры поверхностный разуплотненный слой существует везде, так как здесь нет сил сдавливания, которые могли бы преодолеть силу температурного расширения.

Было также отмечено, что активированные скачки молекул в жидкости в определенной мере подобны свободному пробегу молекул в газах. Они также совершаются хаотически в разных направлениях и имеют различную длину. Их началом является точка, где молекула получает сильный удар со стороны одной или нескольких молекул, приобретая большую кинетическую энергию движения. Конечная точка скачка определяется силой сопротивления соседних молекул, расталкиваемых этой энергичной молеку-

лой. Внутри массы молекул и гаснет энергия скачка. Поэтому жидкость можно рассматривать как плотную массу, внутри которой имеется своеобразная газообразная субстанция, создаваемая скачками молекул. Поэтому анализ поверхностных явлений на примере моделей для газов справедлив также по отношению и к этой «газообразной субстанции» скачущих молекул в жидкостях.

Это видно на примере анализа вероятностного контура скачков молекул у стенки сосудов (было показано на примере газов). Молекулы воды, совершая скачки, являющиеся аналогом свободного пробега газовых молекул, уменьшают длину этих скачков со стороны стенки сосуда, когда они приближаются к ней на расстояние, меньшее длины одного скачка. Такое сокращение длины скачка приводит к тому, что молекулы задерживаются здесь меньше, чем при скачке в обратном направлении от контакта, поэтому и возникает тенденция к ускоренному удалению молекул от стенки сосуда. Чем ближе к стенке, тем больше это ускорение, потому что увеличивается разница в длине скачков. Однако возвращение молекул назад к стенке происходит несколько позднее их скачка, так как это не одновременные процессы. Сначала совершается скачок, создавая изменение плотности жидкости, а затем уже жидкость стремится выровнять эту плотность за счет перетекания всей своей массы. Примером этого являются сами «пенистые буруны», когда жидкость не успевает смыкаться позади скачущих молекул. Чем быстрее и чаще молекулы удаляются от стенки сосуда, тем больше количество интервалов между приходом и уходом молекул, тем больше будет накапливаться вакуумных пустот, когда одна молекула ушла, а другая на ее место еще не пришла. Поэтому в поверхностном слое воды у стенки сосуда создается пониженная концентрация молекул, т. е. их разуплотнение. Жидкость в поверхностном слое мгновенно как бы вспенивается, при подходе ее из глубинных слоев в поверхностный. Практически это осуществляется при растекании жидкости, когда увеличивается площадь поверхностного слоя; при этом из глубины жидкости подходят новые слои, которые наращивают поверхностный слой, разуплотняясь и увеличиваясь по толщине, создавая давление по обе стороны границы раздела фаз.

Подобным же образом могут быть рассмотрены все модели, показанные на примере газов, но уже применительно к жидкостям. Все они в той или иной форме подтверждают существование разуплотнения в поверхностном слое воды и жидкостей вообще в контакте с твердыми веществами и возникновение Т-СРПС.

4.3. Роль в природных процессах Т-СРПС воды

4.3.1. Непосредственное действие Т-СРПС в период ее возникновения.

Вода является веществом, при участии которой осуществляются важнейшие природные процессы. Т-СРПС проявляется, когда жидкость растекается вдоль каких-либо поверхностей в момент увеличения площади ее поверхностного слоя, при этом поверхностный слой как бы разрывается, обнажая еще не разуплотненные участки жидкости, которые сразу же разуплотняются и расширяются, создавая давление по обе стороны от границы раздела фаз. Фактически происходит не разрыв слоя, а его растяжение и уменьшение его толщины. Поэтому, чтобы дополнить его до прежней толщины, в него «заскакивают» молекулы из нижнего контакта поверхностного слоя, отрывающиеся от плотной массы жидкости. Это, в свою очередь, приводит к подходу молекул из глубины жидкости и наращивания таким образом новых участков поверхностного слоя.

Если в контакте с газовой средой поверхностный слой разуплотняется и расширяется в сторону газа, практически не встречая сопротивления, то у стенки сосуда этот слой вынужден по тем же законам и с той же силой расширяться в глубь жидкости. Но поскольку жидкость является несжимаемым веществом, то при возникновении новых участков слоя она вынуждена будет с силой «отжиматься» от стенок, увеличивая свой объем в сосуде на величину объема поверхностного слоя. Подобное разуплотнение и расширение жидкости вполне осуществимо, так как в момент создания новых участков поверхностного слоя система является открытой, поскольку жидкость находится не в закрытом сосуде, а существует в свободном объеме, где возможно ее растекание. Этот объем она может заполнять в случае увеличения ее собственного объема при разуплотнении поверхностного слоя, преодолев только гравитационную силу веса столба самой жидкости, которая по величине ничтожно мала по сравнению с силой температурного расширения. В связи с тем, что действие Т-СРПС практически мгновенно, то это взрывное разуплотнение воды создает в первую очередь огромное давление на стенки сосудов.

Практически наиболее широко действие Т-СРПС проявляется при растекании воды вдоль микропор и микротрещин в пористых и трещиноватых средах – горных породах и других твердых веществах. Здесь это действие проявляется в период возникновения но-

вых трещин при деформациях этих сред. В этот момент глубинные плотные слои воды, проникая в самое острие новообразующейся трещины, касаются ее стенок и мгновенно разуплотняются, увеличивая общий объем жидкости и этим раздвигая стенки трещины с силой температурного расширения (рис. 19). Затем следует дальнейшее проникновение воды в трещину, и опять все повторяется в том же порядке. Таким образом создается самоорганизующийся процесс увеличения трещиноватости в породах. В этом случае действие Т-СРПС, подобно действию земляного червя, когда он делает подземные ходы. Сначала он острием своей головной части проникает в трещинку в почве. Затем силой мышц он расширяет эту головную часть и раздвигая трещину проникает в нее глубже. Далее процесс саморазвивается подобным же образом.

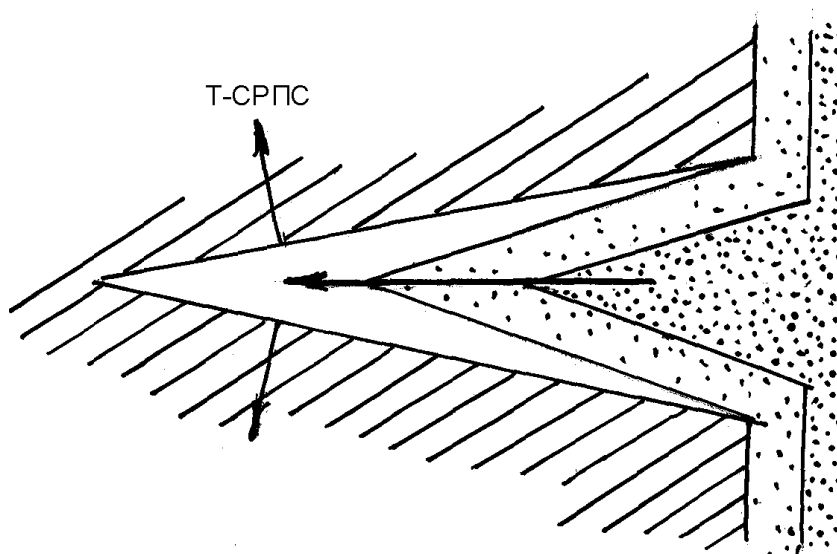


Рис. 19. Схема начала действия Т-СРПС (субвертикальные стрелки) при первоначальном увеличении длины трещины в процессе механической деформации. Глубинные слои воды, попадая в новообразованное острие трещины, разуплотняются и создают давление на стенки трещин, раздвигая их дальше и этим создавая саморазвивающийся процесс

Непосредственное действие Т-СРПС, проявляющееся в целом ряде процессов, описано мной в предыдущих книгах (Шабалин, 1998–2002). Поэтому здесь я приведу только краткую их ха-

рактеристику в соответствии с заголовками соответствующих разделов.

Создание эффекта Ребиндера. Это эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел при механических деформациях (Ребиндер, 1979). Сущность его заключается в том, что при добавлении в раствор поверхностно-активных веществ ускоряется их разрушение за счет увеличения в них трещиноватости. П. А. Ребиндер объясняет это снижением свободной энергии поверхности. По моему мнению, здесь Т-СРПС ускоряет разрушение горных пород при их смачивании жидкостями даже и без добавки поверхностно-активных веществ. Но последние ускоряют этот процесс за счет увеличения смачиваемости стенок трещин и ускорения таким образом проникновения жидкости в их острие, усиливая этим действие Т-СРПС.

Содействие стирке тканей с использованием моющих поверхностно-активных веществ. Здесь в полной мере проявляется эффект Ребиндера, и Т-СРПС оказывает при стирке существенное влияние. Жидкость, попадая вдоль контактов ткани с загрязняющими частицами, расширяется и с силой Т-СРПС отрывает частицы от ткани. Этому содействуют также поверхностно-активные моющие вещества, ускоряющие проникновение воды вдоль контактов.

Возникновение оползней и селей. Т-СРПС, обладающая большой силой температурного расширения, способна увеличить расстояние между зернами водонасыщенного грунта, сдавленными огромной гравитационной силой. Это происходит во время малейших подвижек грунта, когда создаются новые трещины и поры; тогда начинает действовать Т-СРПС и уменьшается прочность сцепления между зернами. Все это приводит к новым подвижкам грунта и сползанию его в виде оползней и селевых потоков.

Содействие ферментативному и гетерогенному катализу. Суть этих видов катализа заключается в том, что молекулы реактанта (субстрата) встраиваются своими определенными частями внутрь так называемых активных центров катализатора и затем после кратковременного пребывания там разламываются на части, образуя новые молекулы, быстро удаляющиеся из активного центра. По моему мнению, решающее действие при катализе оказывает Т-СРПС, которая, с одной стороны, позволяет реактанту свободно входить в активный центр, а с другой – определяет кратковременность его пребывания здесь. Т-СРПС и создаваемое ею расклинивающее давление Дерягина отрывает молекулу реактанта от активного центра после непродолжительных флюктуацион-

ных ее колебаний внутри его, способствуя быстрому его освобождению для новых каталитических реакций.

Создание силы роста корней и стволов растений. Известно, что корни растений при росте создают большое давление на почву, раздвигая ее, а стволам деревьев необходимо при росте преодолеть большую силу гравитационного давления. Я думаю, это давление создает не осмотическая сила, как считается сейчас, а Т-СРПС. Удлиняющиеся в процессе деления клеток корни растений проникают в микротрещины горных пород и между зернами почвы и увеличивают за счет этого общую поверхность корневой водосодержащей массы, создавая как бы ее растекание. Это сопровождается возникновением Т-СРПС, которая давит на стенки трещин в составе клеток корневой системы растений и в составе опережающей ее в своем движении свободной интерстиционной воды, заставляя трещины раздвигаться.

Роль в набухании глины, семян растений, сухой древесины и т. д. Набухание веществ происходит при смачивании их водой. Здесь действует непосредственно Т-СРПС воды, проникающей в микропоры, трещины, вдоль растительных волокон, спайности минералов и с силой расширяющей их, создавая этим набухание веществ. Очень эффективным примером такого действия является случай с советским пароходом «Харьков» с грузом гороха, который оказался на мели возле пролива Босфор и вдобавок получил пробоину. Намокший горох с силой вспучился, и корабль со стальной обшивкой разорвало пополам. Так обе его половинки и транспортировали для сшивания и ремонта (Смирных, 1995).

Подъем воды в деревьях вверх по стволу. Подъем воды осуществляется не за счет осмоса, принято в науке, а в результате действия Т-СРПС. Вода из дерева, испаряясь через листья и кору, высушивает верхнюю часть капилляров, подводящих воду из почвы. Но эта вода попадает в верхние части капилляров, за счет действия Т-СРПС раздвигает их и затем заполняет. Значит, вода проникает в сухую часть капилляра, по существу, в микропору, ее глубинные части соприкасаются со стенками, разуплотняются и раздвигают капилляр, как бы всасывая воду вверх. Но это раздвижение приводит к дополнительному расширению выше расположенных участков капилляра, и опять туда всасывается вода, капилляр расширяется, и так создается самоорганизующаяся система подъема воды до самого верха дерева.

4.3.2. Проявление в природных процессах свойств поверхностного слоя, созданных за счет действия Т-СРПС

Роль Т-СРПС в понижении температуры замерзания поверхностного слоя воды и в понижении температуры плавления поверхностного слоя твердых веществ. Известно, что тонкий поверхностный слой воды на контакте с твердыми веществами не замерзает до очень низких температур – до -78°C (Овчаренко, 1961). Именно поэтому растения способны зимой выдерживать температуры ниже нуля и даже очень сильные морозы, так как в их клетках до определенных температур не замерзает тонкий поверхностный слой в контакте с органическими молекулами. Как только этот слой замерзает, лед разрывает клетки и растения гибнут. Также этот слой не замерзает при низких температурах в грунтах, что приводит к такому вредному процессу, как морозное пучение грунтов. Не менее вредно такое явление как град, наносящий большой ущерб сельскому хозяйству. Он также связан с низкими температурами замерзания поверхностного слоя воды.

Причиной, создающей это понижение температуры, является само разуплотненное состояние поверхностного слоя, созданное действием Т-СРПС. Как известно, чтобы перевести газ в состояние кристаллического вещества, его надо сначала охладить до той температуры, когда он переходит в жидкость, а затем жидкость охладить до температуры начала кристаллизации. Поэтому, чтобы довести поверхностный слой воды до температуры кристаллизации льда, необходимо охладить его до более низких температур, чем обычную плотную жидкость.

Слой с пониженной температурой замерзания – это также и слой с пониженной точкой плавления веществ, т. е. когда твердые вещества – металлы, силикатные породы и т. д. – нагревают до высокой температуры, их поверхностный слой приходит в расплавленное состояние раньше, чем основная масса вещества, так как он уже близок к этому состоянию. На этом свойстве веществ основаны такие процессы, как спекание порошков и частиц в порошковой металлургии, производстве силикатного кирпича и т. д.

Роль Т-СРПС в испарении жидкостей. Непосредственное испарение жидкости осуществляется только в самой внешней части поверхностного разуплотненного слоя, где наиболее высокоэнергичные молекулы находятся на самой внешней границе вандер-ваальсового притяжения со стороны массы молекул жидкости. Достаточно слабого ветерка, чтобы сдуть их с этой поверхности и этим увеличить испарение жидкости. Но на их место подходят но-

вые молекулы, стремясь достроить слой до прежней толщины. Так, благодаря дуновению ветерка ускоряется испарение жидкости и ее охлаждение. Всем известно проявление этого свойства испаряющейся воды, когда после купания высыхает кожа.

При повышении температуры увеличивается толщина поверхностного слоя. Следовательно, внешние молекулы оказываются еще дальше от поверхности жидкости в зоне еще более слабого притяжения с ее стороны. Значит, здесь им еще легче покинуть жидкость и принять еще большее участие в испарении.

Таким образом, Т-СРПС, создавая разуплотненный поверхностный слой, подготавливает жидкость для создания процесса ее испарения. Поэтому жидкость в целом мгновенно и очень чутко реагирует на все внешние физические факторы, воздействующие на нее.

Роль Т-СРПС в возникновении конформаций биологических молекул из длинных цепочек атомов. Для биологических молекул типичной формой являются длинные цепочки атомов, отдельные чередующиеся в определенном порядке участки которых обладают гидрофильными или гидрофобными свойствами (Молекулярная..., 1994). Такие молекулы называют амфипатическими. Именно благодаря такому чередованию участков молекулы сворачиваются в клубки, называемые конформациями, которые и придают им все свойства, необходимые для формирования растений и живых организмов и их жизнедеятельности. Мной ниже будет показан механизм формирования таких конформаций. Совместное расположение гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности молекул действует как своеобразная присоска, позволяющая гидрофобным участкам легко соединяться и с определенной силой удерживаться вместе за счет отсасывания жидкости в сторону гидрофильных участков. Этому соединению способствует Т-СРПС, содействующая в целом созданию поверхностного натяжения, создающая условия для более легкого разрыва водной поверхностной пленки между гидрофобными участками молекул и их соединения.

Поддержание постоянной проницаемости мембран в биологических клетках для осуществления обмена веществ. В биологических клетках мембраны сложены двойным слоем молекул фосфолипидов, имеющим гидрофильную голову и гидрофобный хвост. Эти молекулы находятся в постоянном броуновском движении по поверхности мембраны клетки, соударяясь и отталкиваясь друг от друга гидрофильными головами. Их постоянному разъединению, а не склеенному состоянию способствует

непосредственно Т-СРПС и создаваемое ею расклинивающее давление Дерягина. Сначала на подходе к сближению молекул друг с другом их соединению препятствует расклинивающее давление, если скорость встречного движения молекул невелика. Если молекулы все же соединились, то вступает в действие сама Т-СРПС. В этот момент в результате подвижек молекул в некоторых участках поверхности контакта образуются щели, куда проникает вода из объема жидкости, за счет действия Т-СРПС она расширяется и с силой отрывает молекулы друг от друга, не позволяя им длительное время быть склеенными.

Создание коллоидных растворов и эмульсионно-ликвационных явлений. В этом явлении решающее значение имеет расклинивающее давление Дерягина, представляющее собой, как показано выше, минимальную часть Т-СРПС. Причиной устойчивости коллоидных растворов, золей, эмульсий является способность частичек противостоять их соединению при соударении в процессе броуновского движения в жидкости. Поверхностные слои воды на границе с твердыми частицами при сближении и контакте, обладая физическими свойствами твердого тела, противостоят соединению и последующему выпадению частиц в осадок в результате увеличения их размеров. Причем образование частиц начинается с соединения атомов или молекул, и только когда их размер станет достаточен для того, чтобы вокруг них смог сформироваться поверхностный слой достаточной прочности для предохранения их от дальнейшего слипания, образуется коллоидный раствор. По существу, свойства поверхностного слоя и Т-СРПС определяют собой сам размер коллоидных частиц и их способность к существованию или к коагуляции. В случае если две частицы коллоида или золь соединились, то их разъединению способствует собственно сама Т-СРПС так, как выше показано на примере биологических молекул при поддержании постоянной проницаемости мембран.

Подобным образом происходит образование эмульсий, т. е. растворов с ликвационными мельчайшими взвешенными капельками одной жидкости в другой, например капельками масла в молоке, придающими ему соответствующую жирность и белый цвет. Образование капелек жидкости и их размер определяются началом действия Т-СРПС в виде расклинивающего давления Дерягина в поверхностном слое, т. е., по существу, возникновением самого этого слоя при достижении ими определенного размера. Эмульсионные капельки в процессе движения в жидкости могут при сближении и контакте легко разрывать этот слой и сливаться,

образуя более крупные капли как это можно видеть на примере тарелки с супом, в котором плавают кружочки жира.

4.4. Ошибка в современном объяснении механизма формирования поверхностного натяжения, не позволившая открыть Т-СРПС ранее

Поверхностное натяжение воды является одним из важнейших свойств поверхностного слоя. Сначала рассмотрим эволюцию представлений о механизме образования поверхностного натяжения. Я приведу дословные и пространные высказывания об этом различных исследователей с тем, чтобы были видны все оттенки их воззрений.

Наиболее ранние представления высказывались в начале XVIII в.: Лапласом и Юнгом. Приведу их по Ван-дер-Ваальсу и др. (1936):

«Лаплас в своей кинетической теории нигде не оперировал поверхностным натяжением и все же выводил это явление. Поэтому существовала большая школа, которая не признавала этого натяжения. Ее последователи говорили: существует лишь молекулярное давление перпендикулярно поверхности, других сил в поверхностном слое не существует. Явление, приписываемое этому натяжению, является просто следствием того, что молекулярное притяжение, действующее на столб, зависит от ограничения притягивающей массы. Противоположное мнение защищалось школой, основанной Юнгом. Последователи этой школы не признавали воззрений Лапласа и допускали существование лишь поверхностного натяжения... И лишь Хэльшофу удалось показать, что оба воззрения, о которых шел спор, вовсе не являются противоречащими, но, наоборот, одно вытекает из другого, так как с их помощью легко вычислить величину поверхностного натяжения» (с. 404).

Из книги В. Оствальда (1911):

«Поверхность, которую жидкости отграничиваются от свободного, т. е. наполненного их собственными парами, пространства, вследствие действия энергии поверхности, обладает другими свойствами, чем внутренность жидкости. В то время как внутри жидкости всякая частица движется свободно, лежащие на поверхности удерживаются жидкостью и движению вон из жидкости противодействуют значительные силы. Внутри жидкости каждая частица испытывает со всех сторон равные влияния и поэтому может свободно двигаться, как если бы она не была подвержена никакому действию. Напротив, если она лежит на поверхности, то из-за

влияния прилежащих частиц составляется равнодействующая, перпендикулярная к поверхности. Сила, получающаяся таким образом, очень значительна. Ее можно оценить по способу, данному Стефаном (1886)... Если мы вообразим, что частица движется изнутри жидкости по направлению к поверхности, то прежде чем достичь ее, она должна преодолеть половину всех взаимодействий, окружающих частицу, что непосредственно видно из фиг. 18 (рис. 20). Если частица затем переходит в верхнее пространство, то она вообще выходит из сферы действия жидкости и становится частицей пара. Итак, чтобы перенести частицу на поверхность, нужно приложить половину той работы, которая нужна для превращения ее в пар. Последняя работа известна, это теплота испарения жидкости... Вообразим, что мы увеличиваем поверхность жидкости. Для этого мы должны переместить некоторое количество внутренних частиц на поверхность и вместе с тем совершить работу. Наоборот, в самой жидкости постоянно выражено стремление, согласно которому как можно больше частиц переходит внутрь, следуя давлению, при этом поверхность уменьшается. Поверхность жидкости ведет себя, как будто к ним приложены стягивающие силы, стремящиеся придать им по возможности малое развитие» (с. 108).

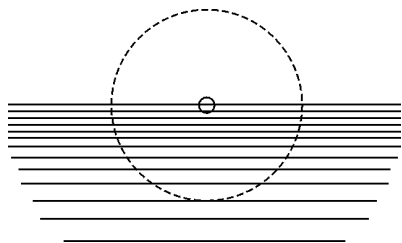


Рис. 20. Сферический контур взаимодействия (пунктир) молекулы с окружающей средой на поверхности воды

Из книги Н. К. Адама (1947):

«В пределах жидкой фазы каждая молекула окружена со всех сторон другими молекулами и поэтому испытывает притяжение во всех направлениях. В среднем за промежуток времени, достаточно большой по сравнению с периодом колебания молекул, это притяжение во всех направлениях одинаково. У поверхности, однако,

условия совершенно другие. Молекулы, расположенные вблизи поверхности, испытывают со стороны своих соседей притяжение, направленное вовнутрь и в сторону, но не испытывают уравновешивающего притяжения со стороны газообразной фазы, заключающей в себе слишком мало молекул. Таким образом, каждая поверхностная молекула испытывает сильное притяжение, направленное вовнутрь жидкости нормально к поверхности. Это притяжение, направленное внутрь, приводит к уменьшению площади

поверхности вследствие того, что втягивание молекул с поверхности вовнутрь происходит с большей скоростью, чем обратное движение молекул, стремящихся занять место первых. Число молекул в поверхностном слое таким образом непрерывно уменьшается, и сокращение поверхности продолжается до тех пор, пока число молекул внутри жидкости не достигнет максимума, т. е. пока площадь поверхности не примет минимального значения, возможного при данном объеме и при данных внешних условиях или силах...» (с. 12).

«То обстоятельство, что поверхность жидкости сокращается самопроизвольно, указывает на существование свободной энергии поверхности, т. е. необходимость затраты работы при ее расширении. С молекулярной точки зрения эта работа затрачивается на преодоление притяжения, направленного внутрь жидкости при выводе молекул изнутри к поверхности» (с. 12).

«Поверхностное натяжение, или свободная энергия единицы поверхности, представляет собой работу, затрачиваемую на преодоление притяжения между поверхностными и более глубокими молекулами при выходе молекул на поверхность. Таким образом, поверхностное натяжение является мерой интенсивности втягивания молекул внутрь жидкости. С повышением температуры тепловое движение молекул и их стремление покинуть жидкую фазу усиливается; поэтому, даже если когезия остается неизменной, это должно ослаблять втягивание молекул внутрь. Это и наблюдается в действительности; поверхностное натяжение почти во всех случаях падает с повышением температуры... При приближении температуры к критической сдерживающее усилие, приложенное к поверхностным молекулам, уменьшается, и давление паров растет; по достижении критической температуры поверхностное натяжение исчезает вовсе» (с. 210).

«С молекулярно-кинетической точки зрения причина поглощения теплоты при изотермическом расширении поверхности заключается в том, что молекулы должны двигаться к поверхности, преодолевая молекулярное притяжение, направленное внутрь. При этом их скорость замедляется этим притяжением, так что температура поверхностного слоя понижается по сравнению с температурой внутренних слоев, если теплота не подводится извне» (с. 25).

«С точки зрения молекулярной теории, положительная свободная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) обусловлена силами притяжения между молекулами, находящимися внутри жидкости и на ее поверхности. Между поверхност-

ными молекулами не существует никакой особой силы, действующей тангенциально к поверхности» (с. 15).

Из книги Я. И. Френкеля (1975), первое издание которой было опубликовано в 1945 г.:

«Поверхностное натяжение жидкости измеряется, как известно, свободной энергией ее поверхности, отнесенной к единице площади. Таким образом, оно связано с поверхностной энергией w и поверхностной энтропией s соотношением $u = w - Ts$.

Поверхностная энергия жидкости может быть определена, вообще говоря, как избыточная потенциальная энергия единицы поверхности, обусловленная недостатком соседей у частицы поверхностного слоя. Таким образом, ее можно считать практически независимой от температуры. Температурная зависимость поверхностного натяжения определяется, следовательно, вторым членом формулы» (с. 351).

Из книги А. Адамсона (1979):

«Как уже отмечалось, поверхностную энергию можно рассматривать как работу переноса молекулы из объема жидкости на поверхность. Возникновение этой работы связано с тем, что внутри фазы сумма сил, действующих на молекулу, равна нулю, тогда как при движении молекулы к поверхности эти силы становятся несбалансированными. Зная функцию потенциальной энергии взаимодействия между молекулами, можно рассчитать полную поверхностную энергию... Если же зависимость потенциальной энергии от температуры известна, то можно найти также поверхностную свободную энергию.

Результирующая сила, действующая на молекулу вблизи поверхности, направлена внутрь фазы. <...> Ясно, что для жидкости растяжение поверхности приводит к переносу молекул из объема в поверхностный слой.

Следующий интересный вопрос – какова глубина поверхностного слоя или области заметно несбалансированных сил? Прежде всего она зависит от радиуса действия межмолекулярных сил. Если только на поверхности жидкости не присутствуют ионы, взаимодействие молекул в основном обусловлено так называемыми вандерваальсовыми силами... Силы этого типа уменьшаются пропорционально приблизительно седьмой степени расстояния между молекулами и, следовательно, для данной молекулы имеет значение только взаимодействие с одним-двумя слоями ближайших соседей. Иными словами, силы, действующие на молекулу, симметричны уже на расстоянии нескольких молекулярных диаметров от поверхности. Толщина поверхностного слоя имеет тот же порядок.

Эту оценку толщины поверхностного слоя подтверждает слабая степень эллиптичности отраженного света при угле падения, равном брюстеровскому углу...

Следует также помнить, что тонкий поверхностный слой находится в турбулентном состоянии. Поскольку жидкость равновесна со своим паром, то ясно, что существует двухсторонний сбалансированный перенос молекул из газовой фазы на поверхность (бомбардировка поверхности и конденсация) и обратно (испарение). Из кинетической теории газов известно, что число молекул соударяющихся с 1 см^2 поверхности, равно

$$Z = P \left(\frac{1}{2pMRT} \right)^{1/2}.$$

При комнатной температуре для паров, насыщенных относительно жидкой воды, Z составляет около $0,02 \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с}$ или около $1,2 \cdot 10^{22} \text{ молекул/см}^2 \cdot \text{с}$. В равновесных условиях скорость испарения должна быть равна скорости конденсации, отличающейся от Z на множитель немного меньше единицы (так называемый коэффициент конденсации). Таким образом, на каждом квадратном сантиметре поверхности воды ежесекундно принимается и отдается по $1,2 \cdot 10^{22}$ молекул. На площадку в 10 Å^2 , соответствующую площади, занимаемой одной молекулой воды, за одну секунду падает $1,2 \cdot 10^7$ молекул, и, следовательно, время жизни молекулы на поверхности должно быть порядка десятой доли микросекунды.

Между поверхностным слоем и смежными слоями также имеет место перенос молекул. При комнатной температуре коэффициент диффузии большинства жидкостей примерно равен $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Коэффициент D связан с временем t и суммарным смешением x уравнением Эйнштейна

$$D = x^2 / 2t.$$

Если принять x равным расстоянию, например, 100 Å , то t составляет около 10^{-6} с ; таким образом, благодаря броуновскому движению имеет место очень быстрый взаимный обмен между поверхностью и прилегающим к ней слоем жидкости.

Итак, из сказанного выше следует, что на молекулярно уровне „покоящаяся“ поверхность жидкости фактически находится в сильно возмущенном состоянии, при котором молекулы без конца „сну-

ют“ между поверхностью и газовой и жидкой фазами. Средняя плотность поверхностного переходного слоя непрерывным образом меняется от плотности жидкой к плотности паровой фаз, и под микроскопом с соответствующим увеличением поверхность должна была бы выглядеть как бы в дымке».

Из учебника молекулярной физики А. К. Кикоина и др. (1976):

«Поверхность жидкости, соприкасающаяся с другой средой, например, с ее собственным паром <...> находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Возникают эти особые условия потому, что молекулы пограничного слоя жидкости в отличие от молекул в ее глубине, окружены молекулами той же жидкости, но не со всех сторон. Имея разных соседей, молекулы поверхностного слоя взаимодействуют с ними различным образом. Поэтому силы, действующие на каждую молекулу в этом слое, оказываются неуравновешенными: существует сила, направленная в сторону объема жидкости. <...> Вследствие этого перемещение молекулы из поверхностного слоя в глубь жидкости сопровождается совершением работы (внутри жидкости молекулы, со всех сторон окруженные точно такими же молекулами, находятся в равновесии и их перемещение не требует работы) . <...> В случае если жидкость граничит с собственным паром (насыщенным), то сила испытываемая молекулами поверхностного слоя, направлена внутрь жидкости. Это объясняется тем, что плотность молекул в жидкости много больше, чем в насыщенном паре над жидкостью (вдали от критической температуры) и поэтому сила притяжения, испытываемая молекулой поверхностного слоя, со стороны молекул жидкости больше, чем со стороны молекул пара. Отсюда следует, что, перемещаясь из поверхностного слоя внутрь жидкости, молекула совершает положительную работу. Наоборот, переход молекул из объема жидкости к поверхности сопровождается отрицательной работой, т. е. требует затраты внешней энергии. Представим себе, что поверхность жидкости увеличивается (растягивается). Это значит, что некоторое количество молекул переходит из объема жидкости в поверхностный слой. Для этого надо затратить внешнюю работу. Другими словами, увеличение поверхности жидкости сопровождается отрицательной работой. Наоборот, при сокращении поверхности совершается положительная работа. <...> Поэтому особые условия, в которых находится поверхность жидкости, заключается в том, что поверхность жидкости обладает избыточной по сравнению с остальной массой жидкости потенциальной (свободной энергией). <...> Посмотрим, к чему это приводит. Известно, что всякая система при равновесии находится в том из

возможных для нее состояний, при котором ее энергия имеет минимальное значение. Применительно к рассматриваемому случаю это означает, что жидкость в равновесии должна иметь минимально возможную поверхность. Это в свою очередь означает, что должны существовать силы, препятствующие увеличению поверхности жидкости, т. е. стремящиеся сократить эту поверхность. Очевидно, что эти силы должны быть направлены вдоль самой поверхности, по касательной к ней. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются силами поверхностного натяжения. Нужно, однако, помнить, что первопричиной возникновения сил поверхностного натяжения являются силы, испытываемые молекулами поверхностного слоя, направленные внутрь жидкости. Для разрыва или, как говорят, для раздела поверхности необходимо приложить внешние силы, параллельные к поверхности и перпендикулярные к той линии, вдоль которой предполагается разрыв <...>. Если изменение поверхности жидкости произвести адиабатично, то ее температура изменится, например, увеличение поверхности приведет к ее охлаждению, а уменьшение – к нагреванию».

Из учебника физики Д. Джанколи (1989):

«Молекула внутри жидкости находится в равновесии, так как силы со стороны других молекул действуют на нее во всех направлениях и взаимно компенсируются. Молекула на поверхности тоже находится в равновесии (жидкость покоится), даже если на молекулу действуют силы со стороны молекул, находящихся под нею или на одном с ней уровне. Следовательно, возникает направленная в глубь жидкости результирующая сила, приводящая к небольшому стягиванию поверхностного слоя, но лишь до такой степени, когда силы притяжения компенсируются силами отталкивания, возникающими при более тесном сближении молекул. Такое стягивание поверхности можно истолковать в том смысле, что жидкость стремится к состоянию, в котором площадь ее поверхности минимальна. Вот почему капли воды имеют сферическую форму. На молекулу, переходящую изнутри жидкости на поверхность, при увеличении площади поверхности действуют значительные силы со стороны глубинных молекул. В свою очередь, по третьему закону Ньютона на молекулу действует противоположно направленная сила, равная силе поверхностного натяжения» (с. 361).

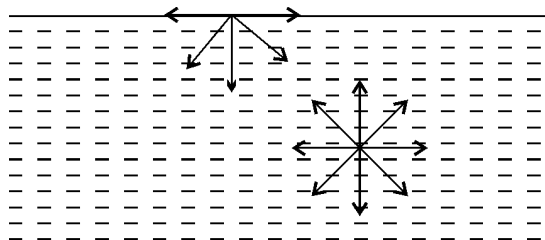


Рис. 21. Распределение сил, действующих на молекулу в глубине и на поверхности воды, в соответствии с существующими представлениями

Из учебника общей физики И. В. Савельева (1998): «Так как плотность пара (или газа), с которой граничит жидкость, во много раз меньше плотности жидкости, выступающая за пределы жидкости часть сферы молекулярного действия будет менее заполнена молекулами, чем остальная часть сферы. В результате на каждую молекулу, находящуюся в поверхностном слое толщиной τ , будет действовать сила, направленная внутрь жидкости (рис. 21). Величина этой силы растет в направлении от внутренней к наружной границе слоя. Переход молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой сопровождается совершением над молекулой действующими на нее в поверхностном слое силами отрицательной работы. В результате этого кинетическая энергия молекулы уменьшается, превращаясь в потенциальную энергию. Подобно этому сила земного тяготения совершает над летящим вверх телом отрицательную работу, что приводит к превращению кинетической энергии тела в потенциальную. При обратном переходе молекулы в глубь жидкости потенциальная энергия, которой обладала молекула в поверхностном слое, переходит в кинетическую. Итак, молекулы в поверхностном слое обладают дополнительной потенциальной энергией. Поверхностный слой в целом обладает дополнительной энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости. Поскольку положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии, жидкость предоставленная самой себе, будет принимать форму с минимальной поверхностью, т. е. форму шара. Из-за наличия поверхностной энергии жидкость обнаруживает стремление к сокращению своей поверхности. Жидкость ведет себя так, как если бы она была заключена в упругую растянутую пленку, стремящуюся сжаться. Следует иметь в виду, что никакой пленки, ограничивающей жидкость снаружи, на

самом деле нет. Поверхностный слой состоит из тех же молекул, что и вся жидкость, и взаимодействие между молекулами в поверхностном слое имеет тот же характер, что и внутри жидкости. Дело заключается лишь в том, что молекулы в поверхностном слое обладают дополнительной энергией по сравнению с молекулами внутри жидкости» (с. 143).

Из этих высказываний следует, что в течение второй половины XVIII в. и всего XIX в. каких-либо изменений в представлениях о механизме поверхностного натяжения не произошло. Все исследователи говорят о том, что оно обусловлено втягиванием молекул воды ван-дер-ваальсовыми силами с поверхности на глубину и созданием за счет этого некоторого разуплотнения поверхностного слоя, которое в свою очередь и приводит к появлению стягивающих усилий поверхностной пленки – поверхностного натяжения. Роль теплового движения молекул сводится только к увеличению их стремления покидать жидкую фазу, этим ослабляя втягивание молекул и способствуя уменьшению поверхностного натяжения.

По моему мнению, в этом заключается главная, можно сказать фундаментальная, ошибка в объяснении этого явления. Я полагаю, что именно **только тепловое движение молекул** является первопричиной создания разуплотнения поверхностного слоя. Благодаря ему создаются условия для проявления стягивающих усилий в поверхностном слое жидкости, придавая ему свойства поверхностного натяжения. Никакого реального свойства молекул втягиваться внутрь жидкости ван-дер-ваальсовыми силами нет, а есть только стремление уменьшить нарушенное тепловым движением разуплотнение поверхностного слоя путем притягивания молекул к его нижней границе.

Для пояснения этого необходимо представить себе: 1) чем жидкости отличаются от газов и твердых тел, 2) какие силы действуют на молекулу, когда она выходит на поверхность.

Первое положение в науке хорошо известно и изложено в любом соответствующем учебнике или научной работе. В газе или парообразной фазе жидкости молекулы обладают большими скоростями движения, поэтому они летают в свободном пространстве, соударяясь и отскакивая друг от друга, со скоростями в соответствии с распределением Максвелла – Больцмана. При понижении температуры скорости молекул замедляются и в процессе их сближения и соударения все более заметным становится влияние

дальнодействующих ван-дер-ваальсовых сил притяжения, так что при критической температуре ниже точки кипения все молекулы, сближаясь до расстояний, равных ван-дер-ваальсовым радиусам, образуют плотную компактную массу – жидкость. При еще более низких температурах эта жидкость приобретает четко выраженную в пространстве внутреннюю структуру и становится твердым телом.

Элементы структурной упорядоченности молекул имеются и в жидкости. Очень наглядное и образное представление об этом дал А. Н. Матвеев (1987) в своем учебнике молекулярной физики:

«Необходимость существования некоторой структуры в жидкости может быть понята из грубой аналогии. Если в шкафу на большой полке необходимо поставить небольшое число банок, то нет необходимости заботиться о том, как их расположить относительно друг друга, чтобы все они поместились на полке. Если же число банок велико, так что они с трудом умещаются на полке, то дело обстоит по-другому. Кое-как поставить банки не удастся, и приходится расставлять их определенным способом, обеспечивающим максимальную экономию места. Расставляемые таким образом банки образуют определенную структуру» (с. 53).

Как известно, при плавлении твердых тел, обладающих наиболее плотной упаковкой атомов, объем жидкости увеличивается не более чем на 10 %. Значит, по плотности упаковки молекул жидкости очень мало отличаются от твердых тел, только в них появляется больше дырок. В целом считается, что если в газе непрерывным континуумом является вмещающее молекулы пространство, т. е. вакуум, то в жидкостях и твердых телах, наоборот, плотно упакованная масса молекул является непрерывным континуумом, а вакуумные пустоты – дырки – редко рассеяны в этом континууме.

По существу все представление о структуре твердых и жидких веществ основано на принципе касания атомов друг друга, которые рассматриваются как упругие несжимаемые шарики. Только жидкости, в отличие от твердых веществ, имеют структуру ближнего порядка, которая проявляется в том, что каждая молекула жидкости имеет в своем ближайшем окружении определенное число соседних молекул, непосредственно контактирующих с ней, но в отдалении от нее постоянная структура отсутствует. Для воды это число равно 4,4 при температуре от 4 до 200 °С, что было определено рентгенографическими исследованиями (Эйзенберг и др., 1975), т. е. распределение молекул воды отвечает тетраэдральной конфигурации. К примеру, в так называемых простых жидкостях –

жидком неоне и аргоне – молекулы имеют соответственно 8,6 и 10,5 ближайших соседей.

В соответствии с этим при термодинамическом описании структуры жидкости используют так называемые решеточные модели квазикристаллического строения жидкостей в том смысле, что каждая молекула вынуждена двигаться в ячейке возле узла некоторой виртуальной кристаллической решетки (Хилл, 1960; Фишер, 1961; Гиршфельдер и др. 1961; Крокстон, 1978; Смирнова и др. 1987; Пригожин, 1990). Решеточные теории жидкости существуют в двух вариантах: в виде ранней «ячеечной» теории (или «теории свободного объема») и в виде более поздней «дырочной» теории жидкостей. В первом случае каждой молекуле соответствует определенный узел решетки, так что число молекул и число ячеек, в пределах которых каждая частица движется, одинаково. Во втором случае число узлов решетки и равное ему число ячеек больше числа молекул, так что явно учитывается наличие вакантных ячеек или «дырок» в жидкости. В обоих вариантах теорий принимается, что рассматриваемая решетка является плотно упакованной кубической гранецентрированной и что межмолекулярные потенциалы имеют форму потенциала Леннарда – Джонса. Таким путем было получено качественное приемлемое описание многих термодинамических свойств жидкостей и плотных газов. В целом структурные группировки воды не являются стабильными. Они очень часто меняются в пространстве и во времени по типу так называемых «мерцающих кластеров» (Молекулярная..., 1994).

Далее рассмотрим, какие силы действуют на молекулу жидкости, когда она выходит из глубины на поверхность. Как показано, в современной науке доминирует представление о жидкостях как веществах с плотной упаковкой молекул, близкой к таковой в твердых веществах. Но в жидкостях в отличие от твердых тел молекулы свободно передвигаются в объеме, осуществляя самодиффузию. Это движение происходит так, что молекулы в среднем находятся в постоянном соприкосновении друг с другом и в процессе движения, по существу, не изменяют равновесного расстояния между собой. В этом заключается суть всех решеточных теорий строения жидкостей. Можно представить себе, что молекулы движутся как магнитные шарики, соприкасающиеся поверхностями и при движении проскальзывающие вдоль поверхности соприкосновения, не удаляясь друг от друга. Значит, они находятся в постоянном соприкосновении друг с другом, Следует подчеркнуть, что это не есть соприкосновение электронными оболочками атомов, а соприкосновение ван-дер-ваальсовыми радиусами взаимо-

действия между ними, т. е. соприкосновение вдоль поверхностей, где силы притяжения и отталкивания равны нулю. Это, как и магнитным шарикам, не позволяет дальнейшего сближения их собственных поверхностей, а удаляться не дают силы магнитного притяжения.

Из физики хорошо известно, что если молекулы находятся в соприкосновении, то в этот момент между ними начинают действовать так называемые **силы близкодействия, или силы взаимодействия соприкосновением**. Согласно третьему закону Ньютона сила действия равна силе противодействия. Значит, когда молекулы находятся на некотором расстоянии друг от друга, они испытывают действие сил взаимного притяжения, которые можно измерить. Для магнитных шариков, например, можно использовать динамометр. Но когда молекулы соприкасаются, то действие притяжения каждой молекулы на другую уравнивается равным по силе противодействием соседней молекулы и поэтому реальное действие сил притяжения полностью исчезает.

Это можно увидеть из простого эксперимента. Если взять шарики разной степени намагниченности и простые (немагнитные) шарики, например бильiardные шары, и катать их по поверхности друг друга, то независимо от силы притяжения шариков друг к другу или отсутствия таковой вы не почувствуете никакого сопротивления. Но достаточно попытаться раздвинуть два соседних шарика хотя бы на доли миллиметра, как сразу же будет видно различие в силе их взаимного притяжения.

Именно таким образом, скользя, касаясь друг друга поверхностями и не встречая никакого сопротивления действию сил притяжения, движутся шарики-молекулы в глубине жидкости, что следует из широко известных представлений о плотной упаковке молекул и непрерывном континууме их сплошной массы. Следует подчеркнуть, что здесь такое равновесие сил взаимодействия достигается в любой точке касания соседних молекул со всех сторон.

Если молекула в процессе движения из глубины подойдет к поверхности – к внешнему ряду (рис. 22), то, по существу, на нее по-прежнему не будут действовать какие-либо силы, которые противодействовали бы ее приближению к этому ряду. Действительно, молекула соприкасается с соседними молекулами с боков и из глубины, и в каждой точке этого касания все силы притяжения уравновешены силами касания. С внешней стороны соседних молекул не имеется, значит, нет и никаких сил взаимодействия между ними. Поэтому как в этом поверхностном ряду, так и при подходе в этот ряд из глубины молекула не будет испытывать ка-

кого-либо реального воздействия соседних молекул, которые препятствовали бы ее приходу в этот ряд. За счет сил касания все силы притяжения сведены к нулю, т. е. находятся в равновесии, что, в частности, отмечено Джанколи (1989); цитату из его учебника я уже приводил.

Совсем другое дело, если попробовать переместить молекулу от внешнего ряда плотной массы молекул хотя бы на самое незначительное расстояние. В этом случае силы касания исчезают и начинают реально действовать силы вандер-ваальсового притяжения молекул друг к другу, которые будут притягивать молекулы назад к поверхности жидкости. Но при попадании молекулы на эту поверхность действие этих сил сразу же

исчезает, поэтому она уже не будет стремиться двигаться в глубину. Значит, действие сил притяжения ограничивается только первым внешним рядом плотной массы молекул, да и то если попытаться отделить молекулы этого ряда.

То же самое можно пояснить на основе известного закона Архимеда, согласно которому, если тело, погруженное в жидкость, удерживается в механическом равновесии, то со стороны окружающей жидкости оно подвергается выталкивающей силе гидростатического давления, численно равной весу жидкости в объеме, вытесненном телом. На поверхности каждая молекула воды находится в соприкосновении друг с другом и испытывает притяжение всей массы молекул в глубь жидкости, но в то же время – противоположное и равное по величине влияние архимедовых сил выталкивания молекул наружу. Поэтому никакого реального стремления продвигаться в глубь жидкости она не испытывает, с какой бы силой масса молекул не притягивала ее. Для примера представьте себе, что доска плавает на поверхности жидкости на Луне, на Земле и на какой-либо сверхплотной планете с чудовищно огромной силой тяжести. Пока эта доска свободно плавает на поверхности

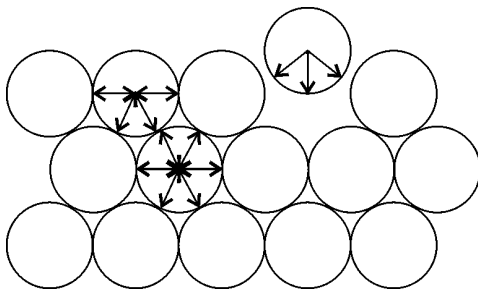


Рис. 22. Распределение сил притяжения (стрелки от центра шаров) и сил соприкосновения (стрелки к центру шаров), действующих на молекулу воды в глубине жидкости в поверхностном ряду молекул и на молекулу, отсоединенную от него. Видна неуравновешенность этих сил только для последней молекулы

жидкости или погружается в ее глубину она не «чувствует» разницы в силах притяжения на этих планетах, так как силам притяжения противостоит равная архимедова сила выталкивания. Но если попытаться эту доску приподнять над поверхностью жидкости, сразу же почувствуются реальные силы притяжения и их различие на этих планетах, так как действие архимедовых сил исчезнет.

Если на поверхности плотной жидкости молекула не испытывает никаких реально действующих сил притяжения, она не обладает никакой свободной поверхностной энергией. Значит, глубоко ошибочными являются представления вышеперечисленных исследователей о том, что частица на поверхности испытывает стремление втянуться в глубь жидкости и обладает свободной энергией.

Следует отметить, что в высказываниях этих исследователей нет ни одного упоминания о том, что силы втягивания действуют в пределах уже разуплотненного поверхностного слоя жидкости. Наоборот, считается, что как раз втягивание молекул внутрь жидкости и создает разуплотнение и поверхностное натяжение. В типичном виде это отражено в приведенных цитатах из книги Адама (напомню: втягивание молекул с поверхности внутрь происходит с большей скоростью, чем обратное движение молекул, стремящихся занять место первых, поэтому число молекул в поверхностном слое непрерывно уменьшается). При этом во всех работах принято, что тепловое движение молекул в поверхностном слое, зависящее от температуры и также приводящее к его разуплотнению, является фактором, не способствующим созданию поверхностного натяжения, а, наоборот, стремящимся только уменьшить его. Это следует, например, из того, что Адам сначала описывает механизм формирования поверхностного натяжения путем втягивания молекул в глубь жидкости, а затем независимо от него характеризует уменьшение плотности в поверхностном слое за счет теплового движения молекул, которое, по его мнению, лишь ослабляет втягивание молекул внутрь. То же отчетливо видно и из описания, данного Адамсоном, где он сначала приводит точно такое же объяснение механизма образования поверхностного натяжения, как и Адам, а затем после фразы «следует также помнить, что» дает характеристику теплового движения молекул в поверхностном слое жидкости, совершенно не связывая это движение с процессом формирования поверхностного натяжения.

Подобная трактовка влияния теплового движения молекул на поверхностное натяжение следует из приведенной выше формулы

поверхностного натяжения из книги Френкеля, в которой второй член, зависящий от температуры, имеет знак «минус», и значит, при температуре, равной нулю, поверхностное натяжение должно быть максимальным.

Однако, как я уже говорил, никаких сил втягивания молекул жидкости с поверхности вглубь не существует, так как все они компенсированы равными и противоположно направленными силами соприкосновения. Но силы притяжения сразу же появляются, стоит только оторвать поверхностную молекулу от остальной их массы. Сами молекулы под действием сил притяжения-отталкивания оторваться друг от друга не могут. Поэтому возникает вполне логичное и простое объяснение: именно тепловое движение молекул, создающее энергичные скачки, и их испарение могут создать такое положение, когда молекулы отрываются от поверхности жидкости, и тогда на них начинают реально действовать силы притяжения к ней. Такое состояние поверхностного слоя хорошо описано Адамом и Адамсоном, как это видно из вышеприведенных цитат, где отмечается, что на каждом квадратном сантиметре поверхности воды каждую секунду принимается и отдается по $1,2 \cdot 10^{22}$ молекул. Но в отличие от них я считаю, что только после того, как создано это разуплотнение поверхностного слоя в результате теплового движения молекул, начинается действие сил, притягивающих молекулы назад к поверхности жидкости и тем самым создающих эффект поверхностного натяжения в пределах разуплотненного слоя. Именно этот разуплотненный тепловым движением слой является стягивающей пленкой, которая удерживает поверхность жидкости в состоянии натяжения и придает ее каплям сферическую форму.

Это можно показать на примере простых моделей. В качестве первой модели можно взять замкнутую цепочку шариков, нанизанных на резинку наподобие бус, а внутри цепочки разместить плотную массу свободных шариков (рис. 23). Если резинка натянута, но шарики на ней располагаются плотно, то этой цепочке вместе с массой шариков внутри нее можно придать любую форму – линзы, треугольника, прямоугольника и т. д. Если затем внутрь этих фигур втискивать свободные шарики, увеличивая объем фигур, то резинка в цепочке будет растягиваться и шарики, нанизанные на нее, будут рассоединяться. Поэтому действовавшая между ними сила соприкосновения исчезает и внешняя цепочка шариков приобретает реальное свойство стягивать всю массу свободных шариков внутри нее так, что все ее формы постепенно приобретают форму круга. То же самое делает поверхностное натяжение с каплей воды, стремясь придать ей форму шара. Значит, именно разуплот-

нение в цепочке шариков и вызванное этим натяжение резинки придает цепочке свойства поверхностного натяжения.

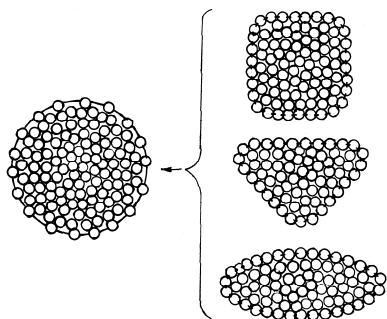


Рис. 23. Модель формирования поверхностного натяжения на примере замкнутой цепочки шариков, соединенных резинкой в виде бус, и плотной массы шариков внутри этих бус

Второй моделью может служить обыкновенный воздушный шарик. Когда он не надут, то ему можно придать любую форму. Но как только шарик надувают, его резиновая поверхность растягивается и он стремится принять форму шара.

Следует подчеркнуть, что в обоих случаях возникновение поверхностного натяжения происходит непосредственно за счет разуплотнения поверхностного слоя, когда реально появляется сила его стягивания.

Впервые теорию поверхностного натяжения, основанную на существовании разуплотненного поверхностного слоя, развил Ван-дер-Ваальс (1936). Но в его высказываниях нет четкого представления о причинах возникновения разуплотнения. С одной стороны, он отмечал, что «давление в жидкости имеет кинетический характер. Оно равно моменту движения, который в единицу времени переносится молекулами через единицу поверхности воображаемой перегородки внутри жидкости. Эта кинетическая энергия зависит лишь от скорости молекул и числа столкновений с этой воображаемой перегородкой. <...> Если начиная от внутренней части жидкости проходить через поверхностный слой, то <...> должно уменьшаться также кинетическое давление. Последнее, однако, теснейшим образом связано с плотностью; таким образом плотность внутри жидкости не может быть равна плотности на поверхности» (с. 374). Не все части поверхностного слоя вносят положительное значение в поверхностное натяжение. Напротив, можно сказать, что нижние слои, которые можно назвать расширенной жидкостью, дают положительную величину, а верхние слои, состоящие из сжатого пара, дают отрицательную величину» (с. 405).

Из этих высказываний можно сделать вывод, что причину формирования разуплотненного слоя Ван-дер-Ваальс видел в тепловом кинетическом движении молекул.

В другом разделе монографии он говорит: «Лаплас принимает, что плотность внутри жидкости точно равна плотности на поверхности ее. Но энергия элемента объема с одинаковой плотностью на поверхности жидкости безусловно больше, чем внутри нее, так как частица теряет энергию, когда она находится вблизи других молекул. Внутри жидкости элемент объема окружен со всех сторон жидкостью, следовательно, он теряет большее количество энергии, чем такой же элемент на поверхности» (с. 76).

Здесь он использует ту же аргументацию, которой пользуются все исследователи, объясняющие формирование поверхностного натяжения за счет втягивания молекул в глубь жидкости за счет различия в энергии взаимодействия молекул.

Следует отметить, что почти во всех крупных научных работах по термодинамике и статистической физике поверхностных явлений признается существование на поверхности жидкости разуплотненного поверхностного слоя (Райдил, 1936; Русанов, 1967, 1994; Гиршфельдер и др., 1961; Фишер, 1961; Оно и др., 1963; Джапаридзе, 1978; Крокстон, 1978; Джейкок и др., 1984; Роулинсон и др., 1986). При внимательном прочтении этих работ создается впечатление, что их авторов совершенно не интересует способ образования этого слоя, т. е. в какой мере здесь участвует процесс втягивания молекул в глубь жидкости и в какой степени влияет тепловое движение молекул. Например, при моделировании методами молекулярной динамики поверхностных явлений Крокстон и Фернье считали (см. Крокстон, 1978, с. 253), что «от верхней границы слоя происходит упругое отражение атомов, а нижняя граница описывается с помощью матрицы теплового разрушения, моделирующего взаимодействие поверхностной и объемной фаз». Иными словами, можно полагать, что в расчетах авторы придерживаются представления о формировании слоя только в процессе хаотического теплового движения молекул, говоря о «матрице теплового разрушения». Другие исследователи, например, Леннард-Джонс и Корнер, развили теорию поверхностного натяжения с учетом обобщения теории свободного объема жидкостей, учитывающим существование разуплотненного поверхностного слоя. В их расчетах «одним из основных предположений является то, что узлы решетки в поверхностном слое слегка сдвинуты по направлению внутрь жидкости так, что потенциальная энергия системы, состоящая из всех молекул, расположенных в своих узлах в полубесконечной колонне, достигает минимума» (см. Гиршфельдер и др., 1961, с. 275). Значит, они признавали формирование поверхностного натяжения за счет втягивания молекул в глубь жидкости.

Причем эти несколько фраз, которые мне удалось найти, по существу, являются почти единственными, на основании которых хоть как-то можно догадаться об их взглядах на молекулярно-кинетический механизм формирования поверхностного слоя. В подавляющем большинстве работ сразу дается представление о наличии поверхностного разуплотненного слоя и проводится абстрактный термодинамический анализ на основе понятия о свободной поверхностной энергии. Причем, Гиббс, например, хотя и имел в виду возможность существования поверхностного разуплотненного слоя определенной толщины, но при построении своей термодинамической теории поверхностных явлений предпочел ввести понятие о разделяющей поверхности, не имеющей толщины, по отношению к которой и вел все расчеты (см. Русанов, 1967). Иначе говоря, специалистами по термодинамике и статистической физике молекулярно-кинетический механизм происхождения поверхностного слоя специально не анализировался. Однако ими определялась толщина поверхностного разуплотненного слоя как экспериментально, методом изучения эллиптической поляризации света, методом автоадсорбции, так и методами термодинамической теории и статистико-механических вычислений (Русанов, 1967; Русанов и др., 1972; Фишер, 1961; Хабаров и др., 1976).

По моему мнению, молекулярно-кинетический механизм формирования поверхностного натяжения можно представить следующим образом. Разуплотненный поверхностный слой формируется только в процессе хаотического теплового движения молекул, совершающих скачки из глубины жидкости, частично испаряясь, а частично возвращаясь назад в жидкость. Так это одним из первых описал Р. Клаузиус (1937). Никакого разуплотнения за счет втягивания молекул с поверхности в глубь жидкости, как считают сейчас ученые, не происходит, потому что на самой поверхности плотной жидкости и в ее глубине силы притяжения между молекулами компенсированы равными по величине силами касания, имеющими на поверхности характер архимедовых сил. Поэтому если бы не было теплового движения молекул, и в первую очередь активированных скачков, когда они с силой выскакивают за пределы поверхности жидкости и образуют здесь разуплотненный слой определенной толщины, то никакого поверхностного натяжения не существовало бы. Как только молекулы в результате активированных скачков выходят за пределы поверхности плотной массы жидкости, между ними, а также между ними и поверхностью возникают реально действующие ван-дер-ваальсовы силы притяжения, которые до этого были скомпенсированы силами соприкосновения. Каждая

выпрыгнувшая молекула, с одной стороны, еще не потеряла своей энергии движения в направлении от жидкости и движется в этом направлении, а с другой стороны, на нее сразу же начинает действовать ван-дер-ваальсовы силы притяжения. Поэтому наиболее сильно их воздействие вблизи поверхности жидкости, где вероятностный контур распределения сил в пространстве имеет наибольший размер (рис. 24). По мере удаления от поверхности эти контуры уменьшаются, так как количество выпрыгнувших молекул меньше и они дальше удалены от поверхности жидкости. Поэтому и силы притяжения между молекулами слабее.

Явление реально действующего притяжения между молекулами приводит к тому, что поверхностный, вернее надповерхностный, близкий к газообразному состоянию, слой со свободно движущимися в нем молекулами обладает свойствами стягивающей пленки, которая, в свою очередь, придает поверхности свойства поверхностного натяжения. Следует подчеркнуть, что именно этот слой, разуплотненный за счет присутствия здесь скачущих молекул, создает поверхностное натяжение (слой «б» на рис. 24). Кроме того, когда молекулы выскакивают за пределы поверхности жидкости, позади себя они оставляют пустоты – дырки, которые также создают разуплотнение жидкости. Поэтому в нижней части слоя (слой «а» на рис. 24), откуда удалились скачущие молекулы, также возникает реальное действие стягивающих сил и он сам также является частью поверхностного слоя и участвует в формировании поверхностного натяжения, по-видимому, даже наиболее существенным образом.

Как можно видеть на рис. 24, действие сил притяжения между молекулами в пространстве является асимметричным. Наиболее сильно они притягиваются по направлению к поверхности жидкости, так как, во-первых, в этом направлении больше количество скачущих молекул, а во-вторых, сама масса плотной жидкости обладает большой силой притяжения. Эти силы стремятся притянуть каждую молекулу к поверхности жидкости. Следует опять подчеркнуть, что они стремятся не втянуть ее внутрь жидкости, а только притянуть к ее поверхности, т. е. к нижней части разуплотненного слоя. Но этому притяжению противодействует молекулярно-кинетическая сила активированных скачков молекул, т. е. энергия их теплового движения. В результате действия этих двух противоположно направленных сил на поверхности жидкости образуется статически постоянный разуплотненный слой молекул.

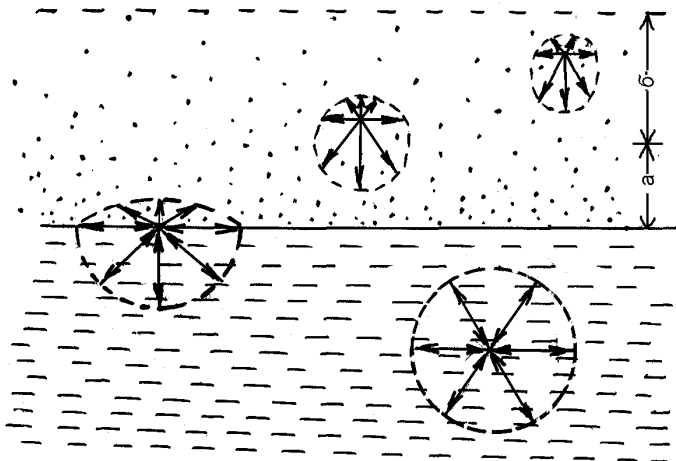


Рис. 24. Контурсы распределения сил притяжения (стрелки от центра шаров) и сил соприкосновения (стрелки к центру шаров), действующих на молекулу воды в глубине жидкости, на границе с разуплотненным поверхностным слоем и в пределах этого поверхностного слоя

а – нижняя часть разуплотненного поверхностного слоя, образованная в результате удаления из плотной жидкости молекул в процессе их скачков; б – верхняя часть разуплотненного поверхностного слоя, образованная за счет тех молекул, которые выскакивают из нижней части за пределы поверхности плотной жидкости

При повышении температуры молекулы совершают скачки, как в глубине жидкости, так и над поверхностью на большее расстояние и чаще и поэтому толщина разуплотненного поверхностного слоя увеличивается, но кажется парадоксальным, что при этом величина поверхностного натяжения уменьшается. Однако ничего удивительного и противоречивого в этом нет, так как здесь возрастает расстояние между молекулами и их удаленность от поверхности жидкости. Поэтому на этих более значительных расстояниях действие ван-дер-ваальсовых сил притяжения в соответствии с потенциалом Леннарда – Джонсона уменьшается и сила стягивания поверхностной разуплотненной пленки ослабевает.

Что же происходит, когда площадь поверхности жидкости увеличивается в процессе ее растекания? Площадь поверхностной разуплотненной пленки увеличивается, значит, количество молекул в ней уменьшается и исчезает то равновесное состояние, которое существовало между силами притяжения скачущих молекул

к поверхности жидкости и молекулярно-кинетической силой скачков молекул. В пределах этого разуплотненного больше нормы слоя сила притяжения между молекулами ослабевает, в том числе и вблизи поверхности самой жидкости, так как здесь уменьшается и количество соседних молекул. Поэтому, чтобы восполнить недостаток молекул и привести разуплотненный слой в прежнее состояние равновесия, этот слой стремится принять с поверхности жидкости большее количество молекул. Насколько долго растекается жидкость, увеличивая свою поверхность, настолько же будет продолжаться поступление молекул с поверхности жидкости, чтобы поддержать в разуплотненном слое прежний стабильный уровень разуплотнения. Здесь гравитационные силы, растягивающие поверхностный слой вдоль по касательной, имеют большую величину, чем притяжение к нижней границе слоя заключенных в нем молекул.

Можно сказать и по-другому. При увеличении поверхности жидкости в ее плотной массе (на границе с поверхностным слоем) образуются своего рода вакуумные трещины, куда, как в вакуум, всасываются молекулы из глубины жидкости. Никакой работы при этом они не производят, вследствие хорошо известного так называемого дроссельного эффекта Джоуля – Томпсона: адиабатическое расширение молекул плотного газа в вакуум не сопровождается совершением работы. Но если этот же газ адиабатически расширяется в сторону менее плотного, то за счет его внутренней энергии совершается работа и происходит охлаждение газа. Именно это происходит, когда молекула, попавшая из глубины к поверхности в «трещину», затем переходит в разуплотненный поверхностный слой. В этот момент она уже совершает работу, падая в газообразный разуплотненный поверхностный слой. Поэтому поверхностный слой жидкости, охлаждается, но именно в момент перехода в него молекулы из плотной массы жидкости.

Если гравитационные силы, растягивающие разуплотненный поверхностный слой, уменьшаются или исчезают, то начинает доминировать сила притяжения молекул к нижней границе поверхностного слоя, за счет которой избыточное количество молекул сокращающегося поверхностного слоя притягивается к нижней границе и переходит в состав плотной массы жидкости, перемещаясь с глубинными молекулами. Этим поддерживается постоянное количество молекул в поверхностном слое и, значит, постоянная степень разуплотнения и поверхностного натяжения. Но происходит это уже без совершения внутренней работы жидкости. Наоборот, та внутренняя энергия, которая была затрачена на созда-

ние новых участков разуплотненного слоя, выделяется в виде тепла и именно, в этот момент поверхностный слой нагревается.

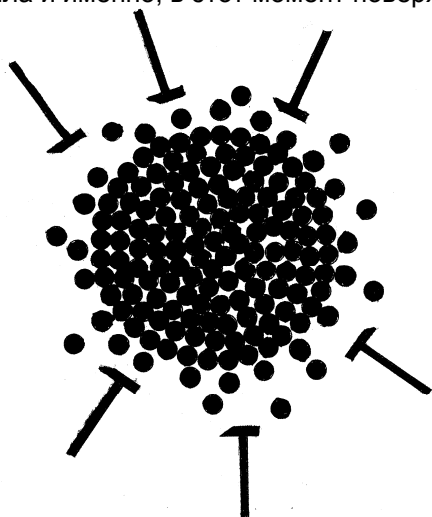


Рис. 25. Модель формирования поверхностного натяжения на примере притягивающихся друг к другу магнитных шариков, которые выбиваются молоточками из поверхностного слоя

В случае последующего увеличения гравитационных сил растяжения поверхностного слоя скорость «прилипания» молекул к его нижней границе уменьшается, а затем молекулы опять начинают в большем количестве отрываться от этой границы с целью поддержания постоянной степени разуплотненности слоя.

Пояснить механизм формирования поверхностного натяжения можно на простых моделях. Если взять группу магнитных шариков, то, стягиваясь, они образуют плотную компактную массу, которой, как отмечалось выше, можно при-

дать любую форму, т. е. эта масса шариков не будет иметь каких-либо признаков поверхностного натяжения. Но если по поверхностным шарикам по всему периметру ударять молоточком (рис. 25) так, чтобы шарики отделялись от основной массы, но не отлетали от нее далеко, находясь в поле ее притяжения, то поверхностный слой разуплотненных шариков приобретет свойства поверхностного натяжения и масса шариков примет сферическую форму.

То же самое можно показать на примере простой механической модели (рис. 26). Между двумя горизонтально расположенными дисками из прозрачной пластмассы – металлическое магнитное кольцо, на поверхности которого размещена цепочка притягивающихся друг к другу магнитных шариков, соединенная с верхним динамометром. В центре магнитного кольца имеется вращающийся кривошип, который через пружинные стержни, проходящие сквозь отверстия в магнитном кольце, ударяет по шарикам и заставляет их отскакивать на некоторое расстояние от поверхности кольца в пределах действия его магнитного поля. Сбоку

от механизма – динамометр с площадкой, о которую ударяются подсаживающие шарики.

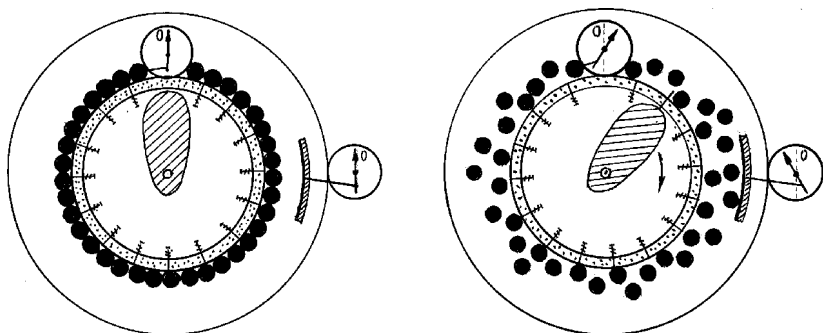


Рис. 26. Схема механизма, моделирующего возникновение поверхностного натяжения жидкости и силы разуплотнения ее поверхностного слоя. Слева механизм неподвижен и динамометры не показывают действие каких-либо сил. Справа – механизм в движении: вращающийся кривошип через подвижные стержни с пружинами, пропущенными сквозь отверстия в магнитном кольце (точками), ударяет по магнитным шарикам поверхностного слоя, заставляя их подсаживаться и этим создавая силу их стягивания друг с другом (поверхностное натяжение – динамометр сверху) и силу суммарных ударов шариков о плоскость над ними (силу разуплотнения поверхностного слоя – динамометр справа)

Если кривошипный механизм не вращается, магнитные шарики в цепочке плотно соприкасаются друг с другом и ни один динамометр не показывает никаких сил. Но как только кривошипный механизм начинает вращаться, шарики подсаживаются и этим создают разуплотнение в цепочке, приводя в реальное действие силы стягивания шариков друг с другом и динамометр начинает ее показывать. Это и есть аналог силы поверхностного натяжения, которая начинает действовать только в случае разуплотнения слоя шариков, в данном случае – под действием ударов по ним со стороны магнитного кольца.

Одновременно начинает показывать действие силы и второй динамометр, помещенный сбоку. Он показывает силу ударов подсаживающихся шариков о площадку динамометра. Эта сила есть сила разуплотнения поверхностного слоя шариков, а в реальных жидкостях – сила разуплотнения их поверхностного слоя – Т-СРПС.

Таким образом, сам разуплотненный поверхностный слой, создающийся в процессе тепловых скачкообразных движений молекул на поверхности жидкости, является активным механизмом, который создает поверхностное натяжение. Непосредственное формирование поверхностного натяжения происходит не путем втягивания молекул в глубь жидкости, как это принято сейчас, а за счет необходимости поддержания постоянной толщины и плотности этого слоя при увеличении его площади, что непосредственно выражается в виде притяжения молекул к нижней границе разуплотненного поверхностного слоя с плотной массой жидкости.

Это представление полностью согласуется с термодинамикой поверхностного слоя. Как показано выше, при расширении он охлаждается, а при уменьшении поверхности – нагревается. Молекулы совершают работу при входе в этот слой, но только **при входе** в него, а **не при подходе** к нему из глубины жидкости. Если он нагревается при уменьшении площади, значит, он обладает потенциальной поверхностной энергией, которая называется также свободной энергией. Он стремится к состоянию равновесия, т. е. к уменьшению своей потенциальной энергии при уменьшении площади поверхности за счет притягивания избыточных молекул к нижней границе слоя с плотной неразуплотненной массой жидкости.

По моему мнению, причиной того, почему вышеизложенная ошибка в представлениях ученых о механизме формирования поверхностного натяжения не позволила открыть раньше силу разуплотнения поверхностного слоя воды и жидкостей вообще, является то, что все внимание исследователей было сосредоточено на механизме втягивания молекул в глубь жидкости, а тепловое движение молекул считалось только фактором препятствующим этому. Если бы сразу в этом процессе была признана главенствующая роль теплового движения, как показано выше, то до открытия силы разуплотнения поверхностного слоя был бы всего один шаг и, наверняка, оно было бы сделано раньше. Очень близок был к этому еще в начале 19-го в. Ван-дер-Ваальс, говоривший о нижней части поверхностного слоя как о «расширенной жидкости», образующейся в процессе «кинетического давления» молекул. Но затем вся эта рациональная идея утонула в море абстрактных термодинамических рассуждений и математических формул, почти не касавшихся собственно молекулярно-кинетического механизма формирования поверхностного натяжения или рассматривающих только некоторые его аспекты.

4.5. Приобретение поверхностным слоем за счет действия Т-СРПС некоторых свойств твердого тела

Любое твердое тело обладает свойством с определенной силой сопротивляться растяжению в продольном направлении и сдавливанию в поперечном. Поэтому главной его механической характеристикой является прочность на растяжение и на сдавливание. Именно такие свойства имеет поверхностный слой жидкости, обладающий поверхностным натяжением и способностью сопротивляться поперечному сдавливанию (расклинивающее давление Дерягина), а также повышенной вязкостью, прочностью на сдвиг, создавать трение на границе с другими веществами. Рассмотрим последовательно эти свойства.

4.5.1. Формирование поверхностного натяжения как силы, противодействующей растяжению поверхностного слоя в продольном направлении

В разделе 4.4. показан механизм формирования поверхностного натяжения, основанный на действии теплового движения молекул – Т-СРПС, разуплотняющей поверхностный слой воды. Это разуплотнение придает поверхностной пленке свойство стягивать поверхность до определенного предела прочности этой пленки на разрыв, пока она способна удерживать, например, каплю воды на конце пипетки или сферическую форму капли воды на твердой поверхности. Как только этот предел будет преодолен гравитационными силами, пленка разорвется и поверхность начнет расширяться в продольном направлении: с пипетки оторвется капля, а на поверхности вода начнет растекаться. Расширение поверхности будет происходить за счет отрыва молекул от нижней части поверхностного слоя на границе с плотной массой жидкости и пополнения ими увеличения ее объема в продольном направлении. При уменьшении гравитационных сил пленка будет сокращаться, т. е. при растягивании она ведет себя как упругое эластичное твердое тело, например резиновая пленка, с той лишь разницей, что в отличие от последней усилие растяжения не изменяется при ее расширении, оставаясь всегда постоянным.

4.5.2. Формирование расклинивающего давления Дерягина как силы, противодействующей разрыву поверхностного слоя при его сжатии в поперечном направлении

Расклинивающее давление было открыто Б. В. Дерягиным при проведении экспериментов совместно с Е. В. Обуховым (Деря-

гин и др., 1935). Эксперименты проводились с двумя плотно сложенными пластинками слюды, помещенными в контейнер с водой. Обнаружилось, что вода, проникая в щель между пластинами, с определенной силой раздвигала их на некоторое расстояние, зависящее от величины сдавливания этих пластинок слюды. Эта сила названа «расклинивающим давлением». В последующих экспериментах Б. В. Дерягина совместно с М. Кусаковым (Дерягин и др., 1936, 1937) определили усилие, также названное расклинивающим давлением, которому способен сопротивляться поверхностный слой жидкости, придавленный газовым пузырьком к твердой поверхности (рис. 27). Определено, что это усилие определяется по формуле $P = 2\gamma/r$, где r – радиус пузырька, σ – поверхностное натяжение. Другими словами, величина расклинивающего давления сопоставима с величиной поверхностного натяжения. Был проведен еще эксперимент со слюдой. От нее наполовину отщеплялся один листок, в раскол вводилось несколько капель воды и под ее воздействием расщепление продолжалось уже самопроизвольно (рис. 28). Иначе говоря, расклинивающее давление поверхностной пленки воды раздвигало пластинки слюды. Затем было определено расклинивающее действие свободных пленок растворов поверхностно-активных веществ при сдавливании их между двумя газовыми пузырьками (Дерягин и др., 1953).

На этом основании они объясняли действием расклинивающего давления понижение прочности твердых тел под действием поверхностно-активных веществ (эффект Ребиндера), устойчивость от слипания и коагуляции дисперсных частиц в золях и коллоидах, набухание порошков, глин и т. д. Б. В. Дерягиным (1986) разработана теория устойчивости коллоидов и тонких пленок, где объясняется возникновение расклинивающего давления. По его мнению, оно возникает в момент перекрытия двух поверхностных зон жидкостей, когда сближаются две поверхности каких-либо фаз (твердых, жидких или газообразных), между которыми заключена эта жидкость. Он рассматривает несколько слагающих расклинивающего давления, зависящих от эффектов перекрытия зон поверхностных сил различной природы. Это в основном четыре слагающие: структурная, обусловленная ориентировкой диполей воды вблизи поверхности фаз, электростатическая, связанная с электростатическими силами притяжения-отталкивания сближающихся заряженных поверхностей, дисперсионная и адсорбционная, обусловленные дисперсионными молекулярными силами притяжения.

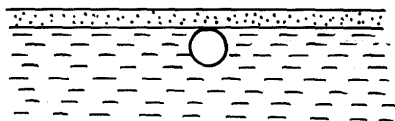


Рис. 27. Один из простейших экспериментов Б. В. Дерягина и др. (1937) по определению расклинивающего давления путем придавливания поверхностной пленки воды к стеклянной пластинке свободным пузырьком воздуха

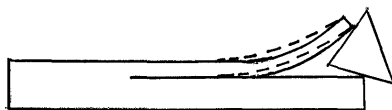


Рис. 28. Эксперимент Б. В. Дерягина и др. (1936) с пластинкой слюды, расщепленной клином. При погружении ее в воду расщепление слюды самопроизвольно продолжается дальше (пунктир)

Если обратить внимание на проведенные Дерягиным эксперименты, то можно заметить, что наиболее достоверные количественные результаты были получены при придавливании поверхностного слоя жидкости газовым пузырьком к твердой поверхности или между двумя газовыми пузырьками. Показано, что расклинивающее давление по величине сопоставимо с поверхностным натяжением, и это понятно, так как при этом сдавливание ведет, по существу, к растяжению пленки по касательной. Если сжимать два воздушных шарика, то все сжатие трансформируется в усиление растяжения резиновой оболочки шариков и их разрыв.

Вполне резонно распространить это представление и на устойчивость дисперсных систем, так как там главным фактором стабильности во взвешенном состоянии частиц золей, гелей, ливационных капелек жидкости является свойство раздавливания и разрыва той пленки жидкости, которая разделяет эти частицы при их сближении и соударении. Эта сфера деятельности расклинивающего давления сейчас общепризнана. В частности, Я. И. Френкель, полностью соглашаясь с ней, отмечал, что явление расклинивающего давления было показано Д. Л. Талмудом и С. Е. Бреслером еще в 1934 г.; они заметили, что две капли ртути, погруженные в расплавленный парафин, не сливаются, как в обычных условиях, но остаются разделенными тончайшей пленкой жидкости. Однако понятие о расклинивающем давлении и его величине этими исследователями даны не были.

Следует отметить, что это явление легко заметно на самом простом примере: обычная тарелка с супом, на поверхности которого плавают кружочки жира. Видно, что эти кружочки при столкновении не сливаются друг с другом, а продолжают контактировать

через тончайшую пленку воды. Чтобы эти кружочки слились, надо их подтолкнуть навстречу друг другу двумя ложками. Это усилие и есть расклинивающее давление Дерягина. Так его и следует понимать, хотя сам термин «расклинивающее давление» не совсем точен.

Гораздо меньшую определенность имеют исследования Дерягина, посвященные собственно расклинивающему действию поверхностного слоя при проникновении воды в микропоры, щели и трещины в твердых веществах, проявляющемуся при набухании глин, коллоидов, увеличении трещиноватости в горных породах и т. д. В самом первом эксперименте по определению расклинивающего давления между поверхностями двух слюдяных пластинок он определял не общую силу, с которой вода раздвигает эти пластинки, а только изменение толщины прослойки воды при ее сдавливании под определенной нагрузкой. Максимально в эксперименте это была нагрузка в 192 г/см^2 . При такой нагрузке не достигалось выдавливания прослойки воды в целом из щели между пластинками, т. е. поверхностный слой не разрывался так, как это происходило при его придавливании газовым пузырьком к твердой поверхности. Причем Б. В. Дерягин отмечает, что, по-видимому, полное выдавливание жидкости может происходить только при огромных давлениях.

Также не количественно, а только качественно им иллюстрировалось расклинивающее давление на примере отщепляющейся пластинки слюды при введении в место раскола воды. По существу можно сказать, что основная часть этого давления, как способного что-то расклинивать, т. е. раздвигать стенки трещин (из-за чего и было ему дано соответствующее название), Б. В. Дерягиным не исследована экспериментально на количественной основе. В теоретическом плане он анализирует только вариант сближающихся плоскостей и утоньшения заключенной между ними прослойки жидкости и перекрытия поверхностных слоев, но не анализирует, как возникает давление, заставляющие плоскости раздвигаться.

Однако если проанализировать именно этот вариант раздвигания под действием давления микротрещин в твердых породах, то можно прийти к выводу, что расклинивающее давление, в соответствии с теми свойствами поверхностного слоя воды, о которых говорит Б. В. Дерягин, не способно само что-либо расклинивать. Если в вышеотмеченном эксперименте отщепить пластинку слюды и в место раскола ввести несколько капель воды, то вода действительно будет способствовать дальнейшему расклиниванию и про-

должению отщепления пластинки. Но за счет чего это происходит? Вода проникает в острие трещины, и совершенно очевидно, что она раздвигает стенки трещины и увеличивает объем щели в ширину и в глубину. Главное и единственное свойство жидкости, которое только и способно увеличить трещину, – это силовое увеличение объема жидкости при соприкосновении ее со стенками в период проникновения в острие трещины. Но это может происходить только при разуплотнении жидкости, т. е. как бы вскипании в этот момент. Б. В. Дерягин нигде не упоминает об разуплотненном состоянии поверхностного слоя жидкости, а, наоборот, отмечает его большую плотность по сравнению с объемной водой.

Попробуем представить себе действие структурной составляющей (в его понимании) расклинивающего давления, обусловленного, как он считает, ориентировкой дипольных молекул воды в контакте с твердыми поверхностями. Вода, проникая в острие трещины и касаясь ее стенок, приобретает ориентированную структуру молекул. Можно сказать, что молекулы из хаотически беспорядочного состояния перешли в состояние какой-либо жесткой упругой структурной сетки, которая «напружинилась» и начала упираться в стенки трещины. Но раздвинуть их она может только в составе той жидкости, которая вошла в острие, а для этого необходимо увеличение объема самой жидкости. Этого можно достигнуть только дополнительным подсасыванием воды из свободного объема трещины или разуплотнением в ее острие самой жидкости. Но ни то, ни другое напружинившаяся сетка структурно упорядоченных молекул воды сделать не может, по крайней мере, никто, в том числе и сам Б. В. Дерягин, в истории науки такого варианта не обосновывал. Также не в состоянии этого сделать и остальные составляющие расклинивающего давления Дерягина – электро-статическая, дисперсионная и адсорбционная.

Значит, приходится прийти к выводу, что расклинивающее давление Дерягина не способно ничего самостоятельно расклинить. По существу, Б. В. Дерягин сам признал это, когда сказал, что «расклинивающее давление, действуя на стенки трещины подобно колуну при колке дров, также способно облегчить износ поверхности твердого тела» (Дерягин, 1963, с. 221). Как известно, сам по себе колун не способен раскалывать дрова. Для этого его необходимо с силой вогнать в трещину. Поэтому, чтобы расширить микротрещину, воду (т. е. «колун») необходимо или вгонять в нее какой-либо силой, например, силой капиллярного подъема или действия поверхностно-активных веществ, или же с силой ее разуплотнить. Первые два варианта не являются составной частью

расклинивающего давления как такового, а последний вариант Дерягиным не рассматривался.

Таким образом, вышеприведенный простой анализ действия расклинивающего давления воды при расширении микротрещины приводит к заключению, что единственным способом, которым она может это сделать, является разуплотнение воды в момент касания его стенок при проникновении в острие трещины. Но это значит, что ее существование в разуплотненном состоянии в контакте с твердыми поверхностями должно являться обычным состоянием, так же как в контакте с газообразной средой.

По существу, опыты по раздвиганию водой микротрещины являются экспериментальным подтверждением разуплотненного состояния поверхностного слоя воды в контакте с твердыми поверхностями. Как мной отмечалось выше, вода действует при раздвигании микротрещин не как колун, а как земляной червь. Сначала он острием своей головной части проникает в трещинку в почве или делает углубление в ней. Затем силой своих мышц он утолщает головную часть и этим раздвигает трещину, затем дальше проникает острием головной части – и так продвигается. Иными словами, расширение головной части является непременным условием его землеройного искусства. А если бы он действовал как колун, то для проникновения в землю ему не хватило бы его сил.

Из этого следует, что Т-СРПС является той единственной силой, которая, создавая разуплотнение поверхностного слоя, создает также и давление при раздвигании микротрещин жидкостью при проникновении в их острие. Эта сила проявляется и при действии собственно расклинивающего давления Дерягина в процессе сдавливания поверхностного слоя в поперечном направлении газовым пузырьком, или сближающимися частичками коллоидов, или ликвационными капельками жидкости. Только здесь эта сила сопротивляется разрыву поверхностного слоя с силой, близкой силе поверхностного натяжения, если слой сдавливать вдоль узкой линии контакта между двумя твердыми частичками, т. е. как бы линии рассечения поверхностного слоя, подобно разрезанию ножом или ножницами. Для этого достаточно преодолеть действие только незначительной части Т-СРПС, сосредоточенной вдоль узкой линии разрыва или разреза. Полностью же Т-СРПС действует по всей площади поверхностного слоя, и ее силы неизмеримо больше тех, которые необходимы, чтобы рассечь поверхностный слой вдоль узкой линии.

Это можно, например, сравнить с попыткой разорвать натянутую бельевую веревку: или разрезав ее острой бритвой, или пере-

жав тисками. Характер действия в обоих случаях одинаков – на сжатие, но сила различается. В первом случае достаточно слабого движения руки с бритвой, а во втором надо приложить усилие в несколько сотен килограммов на 1 см^2 . Слабое движение руки – это аналог расклинивающего давления Дерягина, хотя в целом по площади необходимо усилие, создаваемое тисками – Т-СРПС.

Значит, по существу, расклинивающее давление Дерягина – это крайний случай минимального действия Т-СРПС вдоль узкой линии разрыва или перпендикулярного сдавливания поверхностного слоя. Его следует определять как минимальную часть Т-СРПС, противодействующую разрыву поверхностного слоя при его сжатии в поперечном направлении.

Расклинивающее давление проявляется, как отмечал Б. В. Дерягин, при перекрытии поверхностных слоев жидкости, окружающих какие-либо сближающиеся частички вещества (твердого, жидкого или газообразного). Он считал, что в момент перекрытия начинают действовать все выделенные им четыре составляющие расклинивающего давления.

По моему мнению, все объясняется гораздо проще: в этот момент между соприкасающимися поверхностными слоями жидкости исчезает прослойка свободной объемной воды, из которой обычно берутся молекулы для достраивания поверхностного слоя при его растяжении, как было показано выше. Значит, в этот момент прекращается действие механизма поверхностного натяжения как такового, поскольку последний проявляется только, если имеется возможность перехода в поверхностный слой молекул из его нижней границы с объемной жидкостью. Поэтому тонкая пленка воды, состоящая из двух соприкоснувшихся поверхностных слоев, испытывает только в чистом виде действие на сдавливание и разрыв и сопротивляется ему только своими собственными физическими свойствами как разуплотненного вещества, а не путем подхода в нее глубинных молекул. Именно способность соединившихся поверхностных слоев физически сопротивляться разрыву при сдавливании, как обычных твердых тел, и есть суть расклинивающего давления Дерягина. Способность эта определяется минимальным действием Т-СРПС вдоль узкой зоны разрыва поверхностного слоя. Можно говорить, что в этом случае Т-СРПС действует с силой расклинивающего давления Дерягина.

4.5.3. Повышенная вязкость и прочность на сдвиг поверхностного слоя

Экспериментальное определение вязкости жидкостей проводилось Б. В. Дерягиным и др. (1935). Для нелетучих жидкостей эксперименты проводились методом сдувания поверхностных пленок. С этой целью слой жидкости толщиной 10 мкм наносился на одну из стенок плоскопараллельной щели высотой 0,2 мм. Направляя через эту щель равномерный поток газа, вызывали послойное течение пленки жидкости, принимавшей во время сдувания форму все более пологого клина. В случае постоянства вязкости, т. е. отсутствия специфичной граничной вязкости, слой жидкости после сдувания приобретает форму клина, ограниченного сверху наклонной плоскостью. При наличии слоя с повышенной вязкостью, эта наклонная плоскость будет иметь изгиб, как бы ступеньку в месте контакта с объемной жидкостью. Опыты показали, что подавляющее большинство исследованных жидкостей имеют такой изгиб, свидетельствующий о повышенной вязкости поверхностного слоя.

Для воды как относительно летучей жидкости метод сдувания был непригоден. Поэтому опыты проводились путем изучения скорости ее фильтрации вдоль пор и капилляров и сравнения с условиями фильтрации других жидкостей. Показано, что средняя вязкость поверхностного слоя воды превышает в 1,5–2 раза вязкость глубинных слоев. Повышенная вязкость установлена также для тонких незамерзающих прослоек воды между льдом и твердой поверхностью. Она определялась методом сдвига столбиков льда в цилиндрических капиллярах и сравнения с вязкостью переохлажденной воды при той же температуре.

4.5.4. Трение и сверхтекучесть жидкостей в контакте с твердыми веществами

В данном разделе речь пойдет о создании механизма трения твердых тел в контакте с жидкостями. Сначала рассмотрим механизм создания трения в жидкостях.

Существование трения между поверхностным слоем жидкостей и твердыми стенками хорошо известно. Оно проявляется в виде своего рода прилипания поверхностных молекул к стенке, в результате чего происходит торможение течения прилегающего к стенке тонкого слоя жидкости (Шлихтинг, 1974). В этом тонком слое скорость течения ламинарного потока возрастает от нуля на стенке (прилипание) до максимального значения во внешнем потоке, где жидкость можно рассматривать как текущую без трения.

Поэтому здесь ламинарный поток сменяется завихрениями жидкости, становясь турбулентным. Этот слой, следуя Прадтлю, называют пограничным. Его толщина достигает нескольких миллиметров.

Все прилипание жидкости осуществляется в поверхностном слое, толщина которого не превышает нескольких нанометров.

С точки зрения вышеотмеченных представлений о существовании разуплотненного слоя, который создают молекулы в процессе отталкивания от стенок, кажется невозможным объяснить такое «прилипание». Но это только на первый взгляд. Рассмотрим детальнее, как поверхностный слой жидкости реагирует на движение вдоль стенки.

Во-первых, Б. В. Дерягин (1986) экспериментально показал, что поверхностный слой обладает повышенной вязкостью. По моему мнению, эта вязкость обусловлена разуплотненным состоянием молекул, когда они находятся в ситуации реально действующего притяжения друг к другу ван-дер-ваальсовыми силами. Они отличаются от глубинных молекул, так же как надутый воздушный шарик отличается от ненадутого.

Во-вторых, самая низкая концентрация молекул жидкости существует в непосредственной границе с твердой стенкой. Казалось бы, это совсем противоречит прилипанию к ней молекул. Однако здесь, как показано выше на примере газов, здесь хотя и пониженная концентрация молекул, но количество соударений каждой молекулы о стенку и друг о друга такое же, как и в глубине жидкости. Здесь резко возрастает относительная доля соударения каждой молекулы со стенкой за счет снижения доли соударений с соседними молекулами, причем тем больше, чем ближе к стенке. Несмотря на меньшее количество молекул, количество ударов молекул в направлении стенки такое же, как одновременное количество ударов в каком-либо одном направлении в глубине жидкости. Молекулы, ударяясь, быстрее уходят от стенки, оставляя более разуплотненное пространство. Поэтому общее гидростатическое давление жидкости у стенки и в глубине одинаково.

В-третьих, необходимо представить себе, что происходит, когда молекулы ударяются о стенку в составе слоя, обладающего повышенной вязкостью. Каждый удар молекулы о стенку — это кратковременное давление на нее и мгновение короткой связи между стенкой и поверхностным слоем. Иначе говоря, в это мгновение стенка и жидкость как бы зафиксировали мгновенную остановку в продольном движении относительно друг друга. Молекула в момент удара находится в прямом контакте со стенкой и, значит,

как бы прилипает к ней. В то же время эта молекула является составной частью вязкого поверхностного слоя, в котором ее движение вдоль слоя затруднено вследствие повышенной вязкости. Поэтому в момент удара каждая молекула создает усилие, тормозящее общее течение жидкости вдоль стенки, а удары всех молекул создают общее торможение.

Это можно образно представить себе следующим образом. Если группа людей, плывущая на лодке вдоль крутого обрывистого берега, пытается оттолкнуться от него шестами, то это простое отталкивание не будет ни задерживать, ни тормозить движение лодки вдоль берега. Но попробуйте представить себе, что люди отталкиваются шестами так, чтобы движение шестов было жестко зафиксировано только строго перпендикулярно берегу и не отклонялось в каком-либо диагональном направлении. Это можно сделать, если шесты пропустить сквозь отверстия в какой-либо толстой деревянной перегородке на лодке так, чтобы они двигались только перпендикулярно этой перегородке и берегу. В этом случае шесты всякий раз сцепляются с берегом, царапают его, тормозят лодку. Если одновременно несколько таких шестов воткнуть в берег, то движение лодки может быть полностью остановлено.

Если, например, эту перегородку с отверстиями сделать не из дерева, а из более гибкого материала, например резины, то втыкание всех шестов в берег не остановит лодку, а только затормозит ее, так как шесты некоторое время еще будут отклоняться по диагонали за счет гибкости резины. Это как раз случай, близкий действию тормозящего влияния ударов молекул в поверхностном слое воды, который, имея определенную вязкость, но не абсолютную твердость, только несколько тормозит движение жидкости вдоль стенки. Удары молекул о стенку — это аналог втыкания шестов в берег с лодки, плывущей вдоль берега с условием постоянного удержания шестов в положении, близком к нормали.

Возникает вопрос, какова же роль твердой стенки в создании трения?

Как видно, лодка с жестко зафиксированными шестами будет двигаться и отталкиваться от берега, если шесты сцепляются с берегом, т. е. сила сцепления в виде неровностей, бугорков, берегового склона препятствует скольжению шестов в продольном направлении. Вот такими неровностями и бугорками на поверхности твердой стенки служат «шипы», которые создаются в процессе колебательного отклонения атомов от узлов кристаллической решетки. Если бы их не было, то молекулы жидкости в процессе тепловых скачков зеркально отражались бы от идеально гладкой по-

верхности, какого-либо зацепления с ней, т. е. не изменяя продольной составляющей скорости движения. Однако соударение с неровной «шипованной» поверхностью стенки заставляет молекулы жидкости тормозить свое тангенциальное продвижение вдоль стенки, как бы прилипнуть к ней, и этим создавать общее трение жидкости при ее течении около твердой поверхности.

Однако имеется случай, когда жидкости не имеют трения с твердыми поверхностями, т. е. обладает сверхтекучестью. Это установлено для жидкого гелия при сверхнизких температурах П. Л. Капицей в 1938 г. За открытие этого эффекта и создание его теории П. Л. Капица и Л. Д. Ландау были удостоены Нобелевской премии по физике. Практически она проявляется, например, в том, что если на дно стакана налить жидкий гелий при температуре его сверхтекучести, то он через некоторое время поднимется тонким слоем вдоль внутренних стенок и выльется из стакана. Или наоборот, если поставить стакан на поверхность жидкого гелия, то он вдоль внешних стенок поднимется и перельется в стакан. В нем полностью отсутствует трение, что проявляется, например, в том, что если струю жидкого гелия направить на монету, стоящую торцом на ровной поверхности, то она даже не шелохнется, настолько легко она обтекается сверхтекучей жидкостью без трения.

Для объяснения сверхтекучести жидкого гелия была применена идея двухжидкостной модели (Матвеев, 1989). Атомы гелия имеют целый спин и, следовательно, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Вследствие этого они могут в любом количестве находиться в одном и том же квантовом состоянии, в том числе и в состоянии с минимальной энергией. Их сосредоточение на низшем энергетическом уровне называется Бозе-конденсацией. Следующий более высокий уровень расположен на некотором расстоянии от низшего. Расстояние между ними называется энергетической щелью. Если энергетическая щель такова, что атомы в Бозе-конденсате при движении не могут получить порцию энергии больше ширины энергетической щели, то они двигаются без изменения энергии, т. е. без трения. Благодаря этому они составляют сверхтекучую компоненту в двухжидкостной модели сверхтекучести.

Мое объяснение сверхтекучести жидкого гелия на основе действия Т-СРПС иное и чрезвычайно простое. При сверхнизких температурах полностью прекращаются тепловые флуктуационные скачки молекул жидкости и поэтому исчезают Т-СРПС и создаваемый ею разуплотненный поверхностный слой с повышенной вязкостью. Поэтому в контакте жидкости с твердыми телами пол-

ностью отсутствует трение, которое, как отмечалось выше, создается этим поверхностным слоем. В связи с исчезновением разуплотнения в поверхностном слое молекулы гелия уже не отталкиваются от твердых стенок сосуда и находятся в непосредственной близости к ним и, значит, сильнее притягиваются ван-дер-ваальсовыми силами. Это усиливает гидрофильность поверхности, причем настолько, что жидкий гелий растекается по стенкам сосуда, преодолевая собственный вес, и поднимается по стенкам сосуда, переливаясь через них.

Поверхность твердого тела также вносит свой вклад в создание сверхтекучести, так как при сверхнизких температурах колебания атомов в ней почти прекращаются и «шипы» исчезают, создавая гладкую поверхность для скольжения молекул жидкости и не препятствуя их латеральному движению.

Т-СРПС предохраняет от сверхтекучести при обычных температурах все существующие на Земле жидкости, и только когда эта сила исчезает при сверхнизких температурах, эта сверхтекучесть проявляется в жидком гелии.

4.6. Явления гидрофильности и гидрофобности поверхностей

Проявление расклинивающих свойств Т-СРПС можно проанализировать на примере двух сближающихся в воде частиц (коллоидных, зелей, органических молекул, биологических клеток и т. д.) с гидрофильными или гидрофобными поверхностями. Первые легко смачиваются водой, которая свободно растекается по их поверхности, а вторые – не смачиваются. В первом случае смачивание объясняется относительно большей силой притяжения молекул воды к твердой поверхности, чем во втором случае. Чем сильнее молекулы притягиваются к поверхности, тем большее усилие им необходимо приложить для создания разуплотнения в поверхностном слое, и значит, это ведет к созданию слоя с меньшей степенью разуплотнения. Следовательно, здесь в пределах поверхностного слоя молекулы находятся на довольно близких расстояниях друг от друга и от поверхности плотной жидкости и ван-дер-ваальсовы силы притяжения между ними, в соответствии с потенциалом Леннарда – Джонса, действуют сильнее. Поэтому данный слой труднее разорвать, и соответственно частицы при сближении и контакте не смогут соединиться, демонстрируя этим устойчивость коллоидных и других частичек к слипанию и коагуляции.

Поверхностные слои воды слабее притягиваются к гидрофобным поверхностям, и значит, разуплотнение их будет больше. В соответствии с этим молекулы будут находиться на большем уда-

лении друг от друга, ослабляя силы притяжения друг к другу и к нижней границе слоя, т.е. уменьшая поверхностное натяжение, также как, например, это происходит при повышении температуры. Значит, поверхностное натяжение пленки зажатой между двумя гидрофобными поверхностями будет меньше, чем между гидрофильными поверхностями. Поэтому при сдавливании поверхностных слоев в момент соударения сближающихся частиц эти слои легче разорвутся и частицы соединятся. Т-СРПС, проявляющаяся здесь в виде расклинивающего давления Дерягина, сопротивляется сдавливанию с меньшей силой, так как часть этой силы затрачена на создание большего разуплотнения молекул в слое. Следует отметить, что раньше я (Шабалин, 2001) ошибочно предполагал, что поверхностный слой в контакте с гидрофобными поверхностями является более плотным, чем в контакте с гидрофильными.

Особенно важное значение гидрофильность и гидрофобность имеет для биологических молекул. Каждая из них представляет длинную цепочку атомов, в которой чередуются гидрофильные и гидрофобные участки. Благодаря этому чередованию молекулы приобретают способность свертываться с образованием определенных конформаций в виде клубков, одиночных и двойных спиралей и т.д. Считается, что одним из важнейших факторов, направляющих свертывание биологических молекул, и в первую очередь белков, является расположение гидрофильных и гидрофобных групп атомов. Многочисленные гидрофобные группы стремятся собраться внутри белковой молекулы, что позволяет им избежать контакта с водным окружением, в то время как все гидрофильные группы, наоборот, стремятся расположиться на поверхности молекулы белка, где могут контактировать с водой. Таким образом происходит спаривание почти всех гидрофобных групп, оказывающихся внутри белковой глобулы. Поэтому после такого сворачивания каждая разновидность белковой молекулы в зависимости от состава и чередования аминокислот в ее полипептидной цепи образует строго индивидуальную форму, так же строго, как для каждого неорганического вещества характерна своя форма кристаллов.

Механизм связывания гидрофобных участков цепи, по моим представлениям, осуществляется следующим образом (рис. 29). Как отмечено выше, тонкая пленка жидкости, разделяющая две гидрофобные поверхности менее прочна на разрыв, чем пленка разделяющая две гидрофильные поверхности.

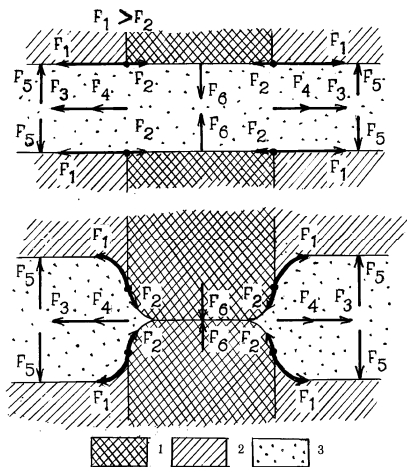


Рис. 29. Механизм соединения гидрофобных (неполярных) участков двух органических молекул при их сближении в водной среде: а – до начала сближения; б – после сближения и соединения

1 – гидрофобные участки; 2 – гидрофильные участки; 3 – водная прослойка между сближающимися молекулами. F_1 – сила притяжения молекул воды в сторону гидрофильных участков поверхности молекулы; F_2 – то же в сторону гидрофобных участков, причем $F_1 > F_2$; F_3 – гидравлическая сила отсасывания молекул воды из интерстиций между гидрофобными

участками в сторону интерстиций между гидрофильными участками молекул за счет $F_1 > F_2$; F_4 – гидравлическая сила выдавливания молекул воды из интерстиций между гидрофобными участками за счет кинетической силы сближения поверхностей молекул, способствующая разрыву водной пленки за счет доведения ее до предела прочности на разрыв; F_5 – гидравлическая сила, препятствующая сближению гидрофильных участков поверхности молекул за счет $F_1 > F_2$; F_6 – сила, заставляющая сближаться гидрофобные поверхности молекул после гидравлического разрыва разделяющей их водной пленки

Кроме того, на границе между гидрофильными и гидрофобными участками на каждую молекулу воды со стороны твердой поверхности действуют силы притяжения одновременно из гидрофобных и гидрофильных участков (F_1 и F_2); со стороны гидрофильного участка притяжение сильнее, поскольку это свойство такой поверхности. Поэтому каждая молекула стремится сместиться в сторону этого участка ($F_1 > F_2$). Так как поверхностные слои жидкости и каждый в отдельности, и в соединении друг с другом представляют собой, по существу, единое упругое тело, возникает сила, дополнительно растягивающая пленку жидкости из участков между гидрофобными поверхностями в сторону участков с гидрофильными поверхностями.

Вследствие этого при сближении белковых молекул возникающие силы механического растягивания пленки за счет вытекания жидкости из зазора между ними быстрее достигают предела

прочности на разрыв пленки (расклинивающего давления Дерягина) именно сначала в промежутке между гидрофобными поверхностями молекул. После разрыва в этом участке пленки и соединения гидрофобных участков жидкость с силой стремится отсасываться в сторону гидрофильных участков контактов, зазор между которыми здесь дополнительно увеличивается за счет гидравлического притока жидкости. Это силовое притяжение жидкости в сторону гидрофильных участков заставляет и гидрофобные поверхности с таким же усилием удерживаться соединенными, поскольку притяжение воды в сторону гидрофильных поверхностей действует как отсасывающий насос.

Следовательно, совместное расположение гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности молекул действует как своеобразная присоска, позволяющая гидрофобным участкам легко соединяться и с определенной силой удерживаться вместе.

4.7. Экспериментальное определение Т-СРПС

Как показано выше, Б. В. Дерягиным экспериментально определена только минимальная часть Т-СРПС, проявляющаяся в виде расклинивающего давления при разрыве поверхностного слоя в процессе его сдавливания. Эта часть сопоставима с величиной поверхностного натяжения – по существу, своеобразного его проявления, если поверхностный слой не растягивать, а сдавливать. Но истинная полная величина Т-СРПС, проявляющаяся в виде раздвигания стенок трещин и микропор при проникновении в них воды, экспериментально еще не определялась, хотя в природе большая сила ее действия, как показано выше, проявляется широко.

Известно, и это показано выше, что экспериментальное определение только плотности воды в контакте с твердыми веществами очень сложно и дает противоречивые результаты, а для газов и твердых веществ еще вообще не проводилось. Это обусловлено очень незначительной толщиной поверхностного слоя. Еще сложнее проведение экспериментов по определению величины самой Т-СРПС. Следует обратить внимание на то, что эта сила проявляется, когда система является открытой, т. е. Т-СРПС возникает только в период движения веществ, когда, например, вода проникает в самую узкую новообразующуюся часть микротрещины при увеличении ее длины. При этом вода, разуплотняясь за счет действия Т-СРПС, создает давление на стенки трещины, но одновременно создает гидравлическое давление и на всю жидкость в трещине, заставляя ее выдавливаться оттуда. Поэтому, чтобы оп-

ределить истинную величину Т-СРПС, необходимо знать ее давление на обе эти среды.

Это сходно с определением силы давления порохового заряда в огнепроводном бикфордовом шнуре. Если поджечь этот заряд с одного края шнура, то взрывная сила горения пороха не разорвет даже мягкой водонепроницаемой оболочки шнура, хотя, как известно, эта сила при выстреле из автомата чрезвычайно велика. Причина этого в том, что часть взрывной силы пороха уходит в пустое пространство уже выгоревшей части шнура, и поэтому давление на оболочку относительно слабое.

Чтобы определить истинную силу давления порохового заряда, надо поместить его в закрытый сосуд и поджечь электрической или ударной искрой (детонатор) изнутри в этом сосуде. В самом же бикфордовом шнуре эту силу можно определить только расчетным способом, учитывая давление на стенки шнура и скорость истечения газов в пустое пространство.

Определение величины Т-СРПС тоже можно выполнить только методом расчетов, так как давление на стенки трещин является ее частью, причем в ряде случаев не самой большой. Вторая часть силы, направленная на выдавливание жидкости из трещины, зависит от множества причин, конкретное определение которых как единой силы весьма затруднено. Такими причинами являются скорость действия самой Т-СРПС, площадь поперечного сечения трещины, количество жидкости, содержащейся в трещине, скорость возникновения новых участков трещины и скорость попадания в них воды, температура, общее гидростатическое давление и т. д. Каждый из этих факторов по-разному влияет на проявление Т-СРПС, раздвигающей трещину. Например, чем быстрее действует Т-СРПС, тем сильнее ее воздействие на стенки трещины. Так, мгновенный взрыв порохового заряда может разорвать твердое вещество вдоль трещины, а медленное истечение газов не окажет никакого давления на стенки.

Подобным образом действует скорость попадания воды в новообразующиеся участки трещин. Если это происходит мгновенно, то Т-СРПС сразу вдоль всей широкой поверхности будет создавать давление на стенки и с большой силой, как взрыв, раздвигать их. А если жидкость медленно втекает в острие трещины, то Т-СРПС возникает и действует только в самых узких краевых частях наступающего фронта жидкости и создает последовательное ничтожное давление на стенки, так как площадь этих краевых фронтов очень небольшая; кроме того, давление разуплотняющейся

жидкости будет мгновенно передаваться в пустое воздушное пространство острия трещины и здесь гаснуть.

Количество жидкости в микротрещине имеет значение как масса вещества, которая закупоривает микротрещину при «взрыве» Т-СРПС. Чем больше эта масса, тем более она инерционна, и значит, «взрыв» Т-СРПС передается на стенки микротрещины с большей силой, чем сама эта жидкость выдавливается из нее. Это аналогично тому, как общий вес ружья влияет на его отдачу при выстреле: чем больше масса ружья, тем меньше отдача и больше сила выстрела.

Площадь поперечного сечения трещины имеет значение для скорости истечения жидкости из нее при действии Т-СРПС. Совершенно очевидно, что, чем она больше, тем легче жидкость выдавливается из трещины и тем меньшее давление она создает на стенки трещины.

Температура сказывается в самой силе проявления Т-СРПС, которая увеличивается с ее возрастанием.

Таким образом, прямое экспериментальное определение максимальной величины Т-СРПС при проникновении воды в микротрещины практически провести очень сложно, так как она действует в условиях открытой системы, а косвенное определение с использованием расчетных математических методов связано с большими трудностями в определении конкретных параметров. Этим вопросам в будущем должны быть посвящены специальные исследования.

Однако все же составить представление о величине Т-СРПС можно, если производить эксперименты по сдавливанию поверхностного слоя воды между двумя твердыми параллельными пластинами. Если при сдавливании между выпуклыми поверхностями, и в частности между двумя частицами коллоидов или зольей, поверхностные слои сопротивляются с силой расклинивающего давления Дерягина (так как в этом случае это давление действует на разрыв слоев или на их «разрушение» вдоль узкой линии разрыва), то между параллельными пластинками сдавливанию сопротивляется не эта узкая часть разрыва, а вся широкая площадь поверхностных слоев. Значит, усилие, прилагаемое, чтобы раздавить эти слои, возрастает во столько же раз, во сколько раз площадь сдавливающих пластин больше площади разрыва. Совершенно очевидно, что силы, необходимые для этого, возрастут на много порядков по сравнению с расклинивающим давлением Дерягина. Каждый может убедиться в том, что выдавить пленку воды из промежутка между стеклянными пластинками обычными способами,

по крайней мере усилием человека, невозможно. И наоборот, чем меньше площадь сдавливания пластинок, тем больше возрастает вероятность выдавливания; наконец, это легко сделать, сдавив воду острым краем осколка стекла.

Убедительным подтверждением большой величины действия Т-СРПС могут служить проведенные П. А. Крюковым (1971) эксперименты по выдавливанию под прессом воды из глинистых и иловых пород. Из глины вода продолжала выдавливаться вплоть до максимально возможных в экспериментах давлений в 20000 кг/см^2 . Причем экстраполяция кривых отжимания показывает, что полное отжимание возможно только при давлениях $30000\text{--}50000 \text{ кг/см}^2$. Крюков отмечал, что главную роль при отжимании играет не прочность твердой фазы, легко дезинтегрирующейся до молекулярного состояния, а собственно «механические свойства воды» (с. 47). Из этих свойств, как показано выше, главным является Т-СРПС. Причем можно предполагать, что в этом эксперименте вязкость поверхностного слоя и трение не играют существенной роли, так как твердая фаза присутствует в виде молекул, а не частиц.

Я при выполнении в камнерезных работ (в качестве хобби), изготавливая сувениры из камня, наблюдал следующее явление. Для того, чтобы склеить разломившуюся по трещине пластинку из силикатного камня надо смазать жидкой эпоксидной смолой поверхности трещины и сдавить пластинку. Но сжать стенки трещины совершенно плотно не удастся, так как жидкость при сжатии выдавливается из щели, а при малейшем ослаблении сжатия она втягивается в нее обратно, снова расширяя щель, действуя таким образом как упругая резиновая прокладка, сопротивляющаяся сжатию. То же самое делает и вода, если ею заполнить щель трещины.

Непосредственное проявление Т-СРПС можно наблюдать на таком примере. Если сухую широкую деревянную доску толщиной 5 см смочить с одной стороны водой, например, оставив ее под дождем, то через некоторое время она в поперечном сечении под действием Т-СРПС выгнется дугой вверх и приобретет корытообразный профиль. Чтобы ее снова выровнять, надо на нее приложить груз не менее нескольких сотен килограммов. Значит, с такой силой происходит выгибание доски под действием Т-СРПС воды. Или, например, известный всем способ заклинивания топора на топорище: для этого достаточно положить его в воду, чтобы разбухшая под действием Т-СРПС древесина с большой силой вда-

вилась в отверстие топора, так что топор будет держаться очень прочно.

Непосредственно Т-СРПС жидкостей, в первую очередь воды, проявляется в микротрещинах и микропорах твердых материалов в процессе ее растекания вдоль них. В горных породах при смачивании их жидкостью Т-СРПС облегчает их разрушение при механических деформациях. При добавке в воду поверхностно-активных веществ, улучшающих смачивание тел, способность к разрушению еще более возрастает, благоприятствуя их резанию, сверлению, дроблению (эффект Ребиндера). Такое же действие Т-СРПС создает при стирке тканей, когда поверхностно-активные вещества в виде стиральных порошков и мыла только улучшают смачивание контактов между тканью и загрязняющими частицами, а сама Т-СРПС завершает эту работу, расширяя контакты и отрывая таким образом частицы от волокон ткани.

В биологических клетках растений Т-СРПС является причиной большой силы их роста, которую можно, например, наблюдать, когда корни деревьев взламывают асфальт и бетонные плиты, образуя в них трещины и вздутия, или проникают в трещины скал и разламывают огромные блоки пород в процессе своего разрастания. Такую же силу проявляют также любые корнеплоды (морковь, свекла, картофель, репа), когда они разрастаются в почве, раздвигая ее. Эта же сила проявляется не только при росте корней, но и стволов, стеблей и листьев растений, так как, например, нетрудно себе представить, какое давление силы тяжести приходится преодолевать клеткам при своем росте у основания ствола дерева высотой более 10 м, качающегося под действием ветра или наклонившегося.

В целом можно сказать, что Т-СРПС в принципе, обладая большой силой температурного расширения, реально в природе проявляет только часть этой силы в зависимости от множества факторов, усиливающих или уменьшающих ее действие.

4.8. Осмотическая составляющая СРПС (О-СРПС) жидкости

4.8.1. Существующие представления о диффузном или нерастворяющем слое связанной воды в контакте с твердыми веществами

Как видно из приведенного выше определения СРПС, ее осмотическая составляющая создается растворенными в жидкости молекулами, концентрация которых в поверхностном слое умень-

шается с силой осмотического давления в период увеличения поверхности жидкости при растекании. Тот факт, что в растворах концентрация снижается в контакте с твердыми веществами, был известен давно. Поэтому поверхностный слой называли диффузным или нерастворяющим слоем. Наиболее обстоятельно эти представления разработаны и экспериментально подтверждены А. В. Думанским (1937, 1960) и его школой. Сущность нерастворяющих свойств этого слоя заключается в том, что в контакте с твердыми веществами и коллоидными частицами, обладающими гидрофильными свойствами (т. е. хорошей смачиваемостью), в этом слое наблюдается уменьшение концентрации растворенных в воде веществ по направлению к границе фаз. Гидрофильными свойствами обладают большинство горных пород и минералов в земной коре и все биологические молекулы и клетки растений и живых организмов. Поэтому данное свойство проявляется почти повсеместно в природе.

По-видимому, впервые это свойство было обнаружено в практике сахарного производства, когда оказалось, что концентрация сахара в чистом растворе над объемными осадками с коллоидной массой сахарной рапы выше, чем в этих осадках. При определении содержания сахара на это всегда делалась поправка. С начала XIX в. рядом исследователей проводились эксперименты по определению толщины диффузного слоя и количества связанной воды. А. В. Думанский для этих целей предложил простой и надежный способ: к коллоидному раствору добавляется навеска раствора, так называемого индикатора, т. е. какого-либо индифферентного растворенного вещества известной концентрации, и после отфильтровывания коллоида определяется концентрация индикатора в интермицеллярном растворе. Вычисление количества нерастворяющего объема связанной воды производится по соответствующим формулам. Было показано, что толщина диффузного слоя уменьшается при возрастании концентрации индикатора в объеме раствора.

Существование пониженной концентрации растворенных веществ в контакте воды с минералами горных пород, т. е. диффузного слоя, экспериментально установлено П. А. Крюковым (1971), М. С. Котовой (1965) и рядом других исследователей, показавших, что при сдавливании под прессом рыхлых пород (глин, илов) концентрация содержащихся в них солей все более уменьшается в последовательно отжимаемых под все большим давлением порциях раствора.

Думанский считал, что причиной формирования диффузного слоя являются возрастание степени ориентированности диполей

воды по мере приближения к твердому телу и электростатические силы притяжения заряженных частиц, когда сам этот слой приобретает свойства «квазитвердого тела», названного им лиосферой. В своей ранней работе (1937) он говорил, что связанная вода является динамической системой и это делает возможным проникновение в нее растворенных в интермицеллярной жидкости молекул и их адсорбцию. Позднее (1960) отмечал, что «наличие связанной воды в порах мембран – одна из причин непроходимости для молекул растворенных веществ, для которых связанная вода не является растворителем» (с. 38), т. е. он считал, что связанная вода является как бы барьером, не пропускающим растворенные молекулы через него. В целом подобных представлений придерживался Дерягин (1939), говоря о квазиархимедовом эффекте выталкивания растворенных молекул из диффузного слоя.

Я предлагаю принципиально другое объяснение формирования диффузного слоя, основываясь на действии О-СРПС. Причем в этом случае молекулы свободно входят в диффузный слой, не ощущая своей нерастворимости, но затем в процессе молекулярно-кинетического соударения с твердой стенкой они ускоренно удаляются и этим создают в нем пониженную концентрацию. Причиной уменьшения здесь концентрации растворенных веществ являются не электростатические силы притяжения-отталкивания молекул, а особенности молекулярно-кинетического движения молекул в поверхностном слое, связанные со своеобразным проявлением здесь осмотического давления. Для понимания этого необходимо рассмотреть вопрос о том, что такое осмос и осмотическое давление.

4.8.2. Новое объяснение осмоса и осмотического давления

Вант-Гофф отмечал, что при осмосе через полупроницаемые мембраны растворенное вещество создает давление на мембрану, заставляя ее перемещаться, если она подвижна, и обладает водопритягивающим свойством, если мембрана неподвижна, всасывая воду с силой сквозь микропоры и этим заставляя повышать гидростатический уровень раствора. Если мы попробуем просто применить вышеотмеченное новое правило диффузии к объяснению отталкивающих и водопритягивающих свойств растворенных веществ, то мы, как и Вант-Гофф, потерпим неудачу. Действительно, решеточно-пружинный механизм создает давление на мембрану посредством ударов о нее растворенных молекул, но точно такие же удары и с такой же энергией производят молекулы растворителя. Поэтому растворенные молекулы не мо-

гут создать никакого избирательного давления, отличного от давления растворителя, на мембрану и не могут передвинуть ее. Также необъяснимым с позиции этих представлений остается и их водопритягивающие свойства.

Однако для объяснения этого следует обратить внимание на механизм создания разуплотненного поверхностного слоя газов и жидкостей – Т-СРПС. Было показано, что газы и жидкости в контакте со стенками сосудов создают разуплотненный поверхностный слой в результате того, что стенка в процессе соударения молекул служит для них объектом многочисленных сближенных точек отталкивания, так что молекулы, подходя к ней, стремятся удалиться от нее гораздо быстрее, чем они перемещаются в объеме вещества. Другими словами, наличие стенки создает эффект повышенной плотности вещества за счет возрастания количества сближенных точек отталкивания молекул, и поэтому они, стремясь выравнять эту плотность, быстрее удаляются от стенки. Но более быстрый уход означает сокращение здесь количества молекул, т. е. разуплотнение поверхностного слоя.

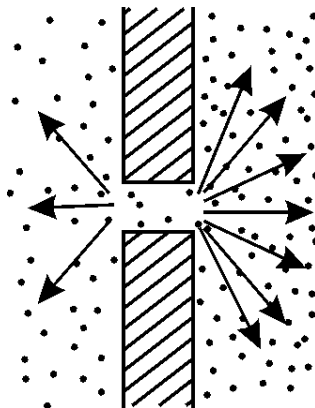
Представим себе, что в газах и жидкостях имеются растворенные молекулы другого вещества, которые создают свой независимый решетчато-пружинный механизм разбегания молекул. Если такие молекулы подходят к стенке, обладая свойствами расширяющегося газа, то, значит, они также должны, встречая здесь многочисленные точки отталкивания, стремиться удалиться от стенки в объем раствора с большей скоростью, чем они движутся в его глубине. Следовательно, как было показано выше, их концентрация здесь будет уменьшаться, создавая слой с пониженной концентрацией – диффузный слой. При этом уходящие от стенки молекулы будут создавать давление на всю массу растворителя, стремясь оттеснить его от стенки. Решеточно-пружинный механизм растворенного вещества в глубине раствора в процессе расширения заставляет молекулы подходить к стенке с какой-то определенной скоростью, прямо зависящей от концентрации раствора, а от стенки эти же молекулы удаляются с большей скоростью, отчего уменьшается их концентрация и создается «оттягивающее» давление от стенки на всю массу раствора. В отличие от решеточно-пружинного механизма газов, где толщина разуплотненного слоя равна длине свободного пробега молекулы, для растворенных молекул толщина слоя с уменьшенной концентрацией сопоставима с расстоянием между ними и зависит от общей концентрации этих молекул в объеме раствора. Иначе говоря, решетчато-пружинный механизм растворенных молекул, действующий неза-

висимо от растворителя, самостоятельно создает свой разуплотненный слой в контакте со стенками сосудов.

Основываясь на этой идее, представим себе, как осуществляется осмос через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель, но не растворенное вещество. Если по обе стороны мембраны концентрация раствора с одинакова, то растворенные молекулы, создавая вблизи микропор мембраны уменьшение концентрации, связанное с ускорением удаления от нее, этим стремятся оттянуть поверхностный слой молекул растворителя от мембраны, т. е. словно бы растянуть его в поперечном направлении. Делают это они с одинаковой силой с обеих сторон мембраны, так как количество молекул всюду одинаково.

Можно представить себе, что молекулы тянут сквозь мембрану тонкий канатик растворителя в противоположные стороны, словно бы упираясь в устьевые части пор мембраны. Этот канатик они тянут одновременно с обеих сторон и с одинаковой силой, но не могут ни растянуть его, как эластичную резину, ни разорвать, так как вода является веществом не сжимаемым и не растягивающимся. Естественно, что при одинаковой концентрации раствора ни одна группа молекул по обе стороны мембраны не сможет перетянуть этот канатик на свою сторону. Если же по обе стороны мембраны концентрация раствора различна, то этот канатик растворителя перетянет на себя более многочисленная группа растворенных веществ, т. е. в сторону большей концентрации молекул, создавая этим самым явление осмоса и осмотического давления (рис. 30). Этот процесс перетягивания будет осуществляться до тех пор, пока концентрация раствора по обе стороны мембраны не выровняется или пока не будет приложено гидростатическое давление, противодействующее этому переходу растворителя. Если мембрана является подвижной, то она перемещается или прогибается в сторону раствора с более высокой концентрацией, а если неподвижна, то будет повышаться гидростатическое давление в стороне с большей концентрацией. Движущей силой этого процесса является различие в усилиях растворенных молекул, прилагаемое, чтобы оттянуть поверхностный слой воды от противоположных стенок мембраны.

Рис. 30. Схематическое изображение механизма осмоса у микропоры полупроницаемой мембраны. Стрелками (их количество прямо пропорционально концентрации растворов) показано направление «тянущего» усилия, которое оказывают на массу растворителя молекулы растворенного вещества в процессе своего «отталкивания» от устьевых частей микропоры



При таком объяснении осмоса его причиной являются особенности хаотического теплового движения молекул вблизи стенок и микропор мембраны, а не просто удары молекул о нее, как говорил Вант-Гофф, или силовое диффузионное движение молекул растворителя сквозь микропоры мембран, как считали его оппоненты и последующие исследователи. При этом нет необходимости разделять действие, связанное с ударами молекул о мембрану, и их водопритягивающее действие, так как предложенный механизм объясняет одновременно то и другое: удары молекул о стенку мембраны в приустьевой части микропор создают одновременно и давление на мембрану в целом и тем самым вытягивают сквозь микропоры массу воды в сторону большей концентрации растворенных молекул. Это можно представить себе образно: молекулы как бы «упираются» в приустьевые части стенок микропор и вытягивают «канатики» растворителя через микропоры. Растворенное вещество в этом процессе создает тянущее усилие на растворитель, а последний является только пассивной средой по отношению к нему. Это, например, как человек в лодке отталкивается шестом от берега, создавая давление на воду и заставляя ее как бы отступать от берега.

По существу, путь к такому объяснению осмоса был уже в определенной степени проложен предыдущими исследователями. Совершенно прав был Вант-Гофф, объясняя осмос ударами растворенных молекул о мембрану и проводя аналогию между осмотическим и газовым давлением. Но он не смог дать удовлетворительного объяснения механизма создания этого давления. Отчасти правы были Мейер, Ван-дер-Ваальс, Рауль и др., полагая,

что осмос создается посредством того вещества, которое проходит сквозь микропоры мембраны, т. е. растворителя, но ошибочно их представление, что растворитель создает движущую силу в этом процессе, поскольку, по их мнению, обладает большим химическим потенциалом в растворе с меньшей концентрацией. Правы были также Дерягин и др. (1947), говоря о капиллярной или микропоровой природе осмоса. Но они ограничились не совсем ясным термодинамическим объяснением осмоса, не раскрыв его молекулярно-кинетический механизм. Интересную идею о существовании своеобразного «гидратного насоса» в устьевой части микропор мембраны высказал Дытнерский (1975). Но он рассматривал действие этого насоса, как результат электростатических сил притяжения-отталкивания заряженных ионов и диполей молекул в устьях микропор, а не как результат молекулярно-кинетического движения отдельных молекул.

Мной эти исследования дополнены представлением о диффузии как результате соударения одноименных растворенных молекул, представлением о силовом разуплотнении растворенных молекул в поверхностном слое вблизи стенок мембраны и представлением о механизме силового перетягивания «канатика» растворителя сквозь микропоры мембраны растворенными молекулами, «упирающимися» в приустьевые части микропор. Это позволило дать новое простое объяснение осмоса и осмотического давления.

4.8.3. Объяснение возникновения О-СРПС

По существу, на основе приведенного объяснения осмоса можно дать представление о сущности диффузионного или нерастворяющего поверхностного слоя воды и О-СРПС. Растворенные молекулы за счет соударения друг с другом образуют в объеме раствора своеобразный решеточно-пружинный механизм, представляющий их с силой осмотического давления разбегаться друг от друга в сторону пониженной концентрации, подобно расширению газов в сторону пониженного давления, но только с гораздо меньшей скоростью. Растворенные молекулы, подходя к стенке сосуда или мембраны на расстояние, меньшее среднего расстояния между ними, в поверхностном слое диффузно отражаются от стенки и ускоренно движутся от нее назад, так как стенка создает эффект большей концентрации вещества за счет более частого соударения со стенкой и диффузного отражения от нее. Здесь диффузное отражение означает, что молекулы не прямо отскакивают от стенки, а, отталкиваясь, удаляются от нее, как от преграды, которую не

могут перейти, и поэтому возвращаются назад. Ускоренное движение назад создается за счет гораздо более частого диффузного отражения от стенки, чем от соударения с одноименными молекулами в сторону от стенки. Следует отметить, что это последнее также имеет характер диффузного отражения.

Этот же вывод можно сделать на основе анализа вероятностного контура хаотического пробега молекул (одноименных) между соударениями друг с другом и со стенкой (рис. 31). Этот контур вблизи стенки становится асимметричным, сокращаясь в направлении к стенке за счет сокращения пути движения к ней молекул. В результате этого каждая молекула, подходя к стенке по законам обычной объемной диффузии, вблизи нее приобретает направленное движение прочь, стремясь быстрее удалиться. Причем чем ближе молекула располагается к стенке, тем более асимметричным становится вероятностный контур и тем большее ускорение приобретают растворенные молекулы, так что их концентрация по направлению к стенке все более уменьшается.

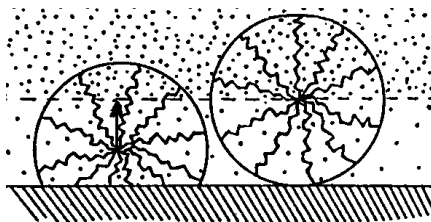


Рис. 31. Схема создания диффузного слоя в жидком растворе у стенки. Вероятностный контур хаотического пробега растворенной молекулы у стенки становится асимметричным, способствуя ускоренному их удалению от нее и создавая таким образом слой с пониженной концентрацией. Радиус контура в объеме жидкости соответствует среднему расстоянию между растворенными молекулами. Стрелкой показано направление движения молекулы

Для молекул жидкого растворителя, т. е. воды, понятием вероятностного контура пробега от соударения до соударения является весь объем сосуда. Они при таком контуре способны только производить самодиффузионное перемешивание в объеме всего сосуда, «хаотически и бесцельно» блуждая в нем. В этом перемешивании в такой же мере участвуют и молекулы растворенного вещества. Но последние, в отличие от растворителя, участвуют,

кроме того, еще и в решеточно-пружинном механизме диффузионного расширения, стремясь с силой разбежаться друг от друга и еще с большей силой оттолкнуться от стенок сосуда, создавая здесь уменьшение концентрации. Именно различие механизмов диффузии молекул растворенных веществ и самодиффузии пассивно ведущей себя массы молекул растворителя приводит к тому, что концентрация первых в граничном слое уменьшается, создавая диффузный слой, т. е. слой с так называемой отрицательной адсорбцией.

Следовательно, ускоренное движение молекулы от стенки по сравнению с движением одноименных молекул в объеме раствора означает, что у стенки должна создаваться пониженная концентрация растворенных молекул. Но каждая молекула, уходя ускоренно от стенки в объем раствора, затем отталкивается назад к стенке существующим здесь решетчато-пружинным механизмом, стремясь опять к ней вернуться. Однако дело в том, что назад она приходит несколько позднее, чем уходит от стенки. Можно образно сказать так, что решетчато-пружинный механизм растворенных молекул у стенки сжат сильнее, чем подобный механизм в объеме раствора, поэтому он сильнее отталкивает их от стенки, чем они возвращаются. В результате этого у стенки образуется диффузный слой с постепенно уменьшающейся концентрацией по направлению к ней. Это состояние является постоянным стабильным состоянием раствора в условиях равновесия. Но это равновесие нарушается в период растекания жидкости, когда поверхность ее увеличивается и в поверхностный слой подходят новые слои из глубины. Сначала эти слои имеют обычную «глубинную» концентрацию растворенных молекул. Но затем под действием указанных сил эта концентрация начнет быстро уменьшаться, производя осмотическое давление на всю массу раствора и опять переходя в стабильное равновесное состояние диффузного слоя. Именно в это первое мгновение уменьшения концентрации и начинает действовать осмотическая составляющая силы разуплотнения поверхностного слоя воды – О-СРПС (одновременно с Т-СРПС), создавая давление на всю массу жидкости. Но поскольку масса жидкости является веществом несжимаемым и противодействует этому давлению с равной силой, в соответствии с третьим законом Ньютона, то сами растворенные молекулы вынуждены с такой же силой удаляться из поверхностного слоя в глубину раствора, создавая диффузный слой.

Следует отметить, что такое представление о диффузном или нерастворяющем слое принципиально отличается от точки зрения

предыдущих исследователей, например Дерягина, Думанского, Злочевской и др., которые считали, что его образование обусловлено электростатическими силами отталкивания заряженных ионов от электростатически заряженной стенки. В соответствии с мнением этих ученых, растворенные частицы просто не должны допускаться близко к стенке электростатическими силами отталкивания, которые задерживают их продвижение.

В соответствии с моими представлениями растворенные молекулы могут совершенно свободно входить в поверхностный слой, не встречая никакого сопротивления, и только потом в процессе соударения со стенкой они приобретают стремление ускоренно удаляться от стенки, и именно за счет этого ускорения и создается их пониженная концентрация. Это имеет, как будет показано ниже, существенное значение при рассмотрении миграции компонентов в микропористых средах земной коры при геологических процессах и создании микропородиффузионного каталитического эффекта.

По-видимому, такое же уменьшение концентрации растворенных веществ должно происходить в поверхностном слое жидкостей в контакте не только с твердыми стенками, но и с жидкими фазами. Такой вывод можно сделать вследствие того, что стенка для растворенных молекул является просто преградой, от которой они диффузно отражаются, не имея возможности двигаться дальше в этом направлении. Граница жидкости с другой жидкостью является такой же преградой для движения растворенных молекул, от которой они диффузно отражаются. Правда это не относится к поверхностно-активным и адсорбирующимся веществам, которые, наоборот, стремятся на поверхность, но совсем по другим причинам.

Таким образом, осмотическая составляющая СРПС воды создается в процессе формирования поверхностного слоя в результате силового диффузного отражения (которое можно рассматривать как отталкивание) и ускоренного движения от них растворенных молекул от межфазных границ с твердыми и жидкими веществами. Это ускорение движения молекул создается в процессе, во-первых, соударения одноименных растворенных молекул в объеме раствора и создания ими своеобразного расширяющегося решеточно-пружинного механизма, действующего независимо от молекул растворителя, во-вторых, созданием растворенными молекулами вблизи межфазных границ в начальный момент эффекта повышенной концентрации за счет возникновения условий для более частого диффузного отражения от этой границы по сравнению

с диффузным отражением при соударении с одноименными молекулами в объеме раствора, в-третьих, появления в хаотическом движении растворенных молекул составляющей – прочь от границы, подобно (но не тождественно) зеркально-симметричному отскоку твердых шариков от стенок. Это приводит или к оттягиванию растворителя от межфазных границ и, в случае полупроницаемой мембраны, к созданию осмотического перемещения растворителя через микропоры в сторону раствора с большей концентрацией, или же к созданию диффузного слоя с уменьшающейся концентрацией растворенных молекул (слоя с отрицательной адсорбцией) в направлении к межфазной границе. Поэтому представление о диффузном поверхностном слое как о нерастворяющем объеме воды является глубоко ошибочным. Наоборот, это слой, наиболее интенсивно растворяющий и с наиболее энергичным движением растворенных молекул, которые свободно проникают в него, не встречая какого либо сопротивления, но затем в процессе показанного выше своеобразного молекулярно-кинетического механизма стремятся ускоренно удалиться, создавая понижение концентрации по направлению к контакту с твердым веществом. Это явление можно объяснить, не привлекая для этого широко известного представления о двойном электрическом слое (Злочевская и др., 1988), критическое рассмотрение которого не входит в число задач этой книги.

4.8.4. Микрородиффузионный каталитический эффект – МДК-эффект

4.8.4.1. Сущность МДК-эффекта

Основываясь на изложенных выше представлениях об осмотической составляющей СПРС (О–СПРС), я выдвинул идею о существовании неизвестного ранее физического эффекта, названного микрородиффузионным каталитическим эффектом (МДК-эффект). Сущность его заключается в следующем. В ультратонких порах (микропорах) диаметром меньше двух средних расстояний между молекулами растворенного в жидкости вещества происходят одновременно два процесса: 1) ускорение движения этих молекул к выходу из микропор за счет действия осмотической составляющей СПРС как силы, выталкивающей молекулы из нее; 2) ускорение химического взаимодействия каждой отдельно растворенной молекулы со стенками микропор за счет более частого соударения с ними. Чем тоньше микропора, тем быстрее эти про-

цессы, тем больше ускоряются химические реакции внутри микропор. Рассмотрим последовательно эти процессы.

4.8.4.2. Объяснение причин направленного движения молекул к выходу из микропор

Самые простейшие геометрические построения вероятного пути движения молекул показывают, что они внутри микропоры в результате соударений с ее стенками должны проявлять тенденцию к движению к выходу из микропор аналогичным способом, как это было показано выше на примере поведения молекул около ровных твердых стенок, где они стремятся удалиться от них в результате создания диффузного слоя. Иными словами, с особенностями теплового соударительного движения молекул связан эффект возникновения силы, которая заставляет их двигаться к выходу из микропор. Это можно иллюстрировать рис. 32, где эта сила, действующая перпендикулярно к поверхности на каждую молекулу в клиновидной микропоре, показана стрелками. Результирующая этих сил от двух противоположных стенок микропоры направлена к выходу из нее, причем она возрастает по мере приближения молекулы к самому острию микропоры. Также и в микропоре с субпараллельными стенками результирующая сил в устьевой части микропоры направлена к выходу из нее и возрастает по мере уменьшения диаметра микропоры.

Эта сила (О-СРПС) действует только на молекулы растворенного вещества. В результате, попав случайно в микропору, они стремятся ускоренно из нее удалиться, отталкиваясь от стенок. Но внешне в виде давления на стенки микропор эта сила никак не проявляется.

Это можно подтвердить таким примером. Представим себе, что в сферическом резиновом сосуде типа воздушного шарика, заполненном жидкостью, происходит растворение вещества в центре сосуда и расширение концентрационных фронтов. Когда эти фронты придут в соприкосновение со стенками сосуда, то в соответствии с решеточно-пружинным механизмом диффузии в первое мгновение они должны создавать давление на стенки сосуда. Казалось бы, что резиновые стенки сосуда должны поддаваться этому давлению и также расширяться. Но дело в том, что это сразу же должно привести к увеличению объема жидкости в целом и, значит, к увеличению расстояния между молекулами и ее разуплотнению, т.е. приведению в газообразное состояние. Значит, чтобы расширить сосуд, диффузионное давление молекул на стенки должно преодолеть сначала силу притяжения между молекулами в

жидкости. Но, как известно, эти силы настолько огромны, что они не идут ни в какое сравнение со слабыми осмотическими силами диффузии. Поэтому диффузионный фронт не сможет реально оказать какого-либо давления на стенки сосуда, расширить их и проявится таким образом. И только сам факт создания диффузного слоя у стенок сосуда и снижение концентрации растворенных веществ в микропорах свидетельствуют о существовании сил диффузионного отталкивания молекул от стенок и давления на них. Но в данном случае не стенки отодвигаются под влиянием осмотического давления, а сам диффузионный фронт отодвигается от стенок, реагируя на него таким образом. Кроме того, следует отметить, что, когда формирование диффузного слоя завершается, раствор приходит в состояние равновесия. Решеточно-пружинный механизм растворенных молекул не создает в это время давления на стенки сосуда, нейтрализуясь встречным и таким же по силе давлением, которое создают на растворитель молекулы растворенного вещества, отталкивающиеся от стенок в пределах диффузного слоя.

Характер движения молекул растворенных веществ отличается от поведения молекул растворителя, как показано выше, тем, что они ведут себя активно и свободно диффундируют в растворителе, который пассивно занимает те места, откуда они только что ушли, как бы смыкаясь позади них. Поэтому молекулы удаляются из микропоры, образуя внутри пониженную концентрацию, аналогично созданию диффузного слоя у ровных стенок. Причем в отличие от создания диффузного слоя, процесс формирования пониженной концентрации в микропорах не такой быстрый, так как если молекулам для удаления из диффузного слоя достаточно пройти путь по прямой составляющей, равной одному среднему расстоянию между одноименными молекулами растворенного вещества, то для удаления из микропоры, имеющей длину на много порядков больше, требуется и соответственно больше времени. Это значит, что пока будет происходить снижение концентрации растворенных молекул, на них будут действовать силы, выталкивающие их из микропоры.

Суммируя эти идеи, можно сказать следующее. Автором обнаружено неизвестное ранее кинетическое свойство молекул растворенных в жидкости веществ, которое проявляется в том, что, когда они оказываются при хаотическом тепловом движении вблизи стенок сосуда на расстоянии, меньшем среднего расстояния между ними, эти молекулы в процессе соударения со стенкой сосуда или стенками микропор стремятся с силой удалиться от сте-

нок или к выходу из микропор, образуя таким образом слой с пониженной их концентрацией. Иначе говоря, соударение со стенками имеет эффект силы и придает молекулам направленное движение от них и к выходу из микропор. Растворенные молекулы при этом действуют как активная движущая сила, а молекулы растворителя только пассивно смыкаются.

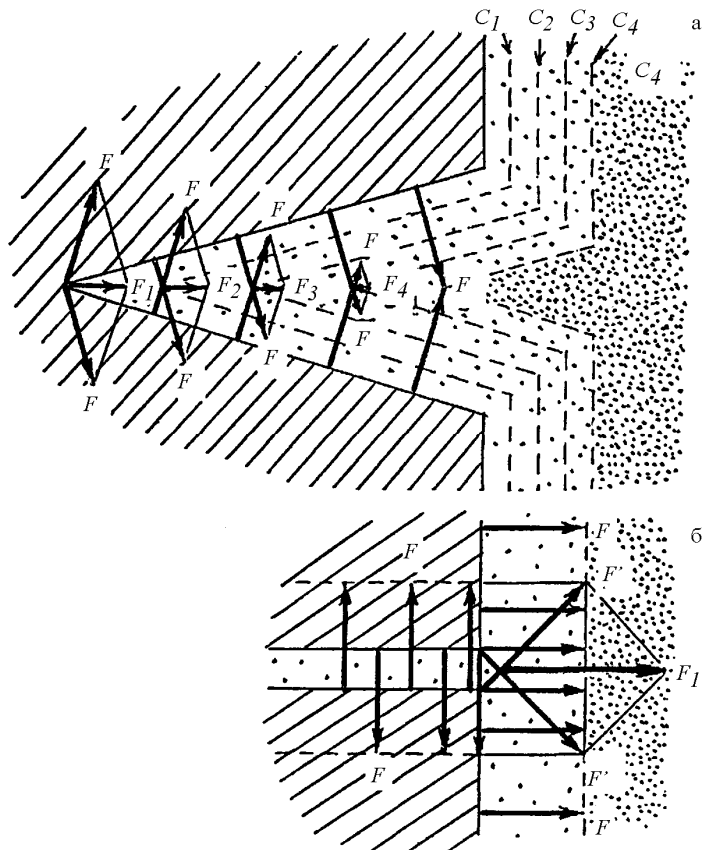


Рис. 32. Направление О-СРПС, отталкивающей молекулы раствора от стенок в клиновидной (а) и щелевидной (б) микропорах: F – направление действия сил, отталкивающих молекулы непосредственно от стенок; F_1, F_2, F_3, F_4 – результирующие этих сил, направленные к выходу из микропоры; F' – направление промежуточной результирующей сил, действующих одновременно в приустьевой части микропоры как внутри, так и снаружи под разными углами, в данном случае – под прямым

Все это посвящено объяснению первого фактора МДК-эффекта, а именно ускорению движения молекул к выходу из микропор.

4.8.4.3. Ускорение химического взаимодействия растворенных молекул со стенками микропор

Для объяснения этого необходимо обратиться к теории химических реакций. Согласно закону действия масс скорость гомогенной химической реакции (V) прямо пропорциональна произведению концентраций (C_1C_2) реагирующих веществ $V = KC_1C_2$. Совершенно очевидно, что с повышением количества молекул (атомов, ионов и т.д.) реагирующих веществ увеличивается число их соударений и поэтому повышается вероятность образования новых молекул, т. е. фактор частоты соударений играет решающую роль в изменении скорости гомогенных химических реакций при изменении концентрации реагирующих веществ. Коэффициентом пропорциональности K в законе действия масс является константа равновесия химической реакции, которая зависит от температуры по экспоненциальному закону, т. е., если температура возрастает по арифметической прогрессии, то константа – по геометрической. На это впервые обратил внимание Я. Г. Вант-Гофф в 1884 г. (Вант-Гофф, 1984), установив названное его именем правило, согласно которому повышение температуры на каждые 10° увеличивает скорость химической реакции в 2–4 раза. Более точное выражение этого правила дал Аррениус в виде закона, отображающегося в виде формулы

$$K = Ae^{-E/RT},$$

где K – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель – постоянная или очень слабо изменяющаяся величина; e – основание натуральных логарифмов; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Физический смысл этого закона Аррениус объясняет тем, что в реакцию вступают только активные молекулы, т. е. молекулы, обладающие некоторым избытком энергии активации, поэтому константа скорости зависит от температуры по такой экспоненте.

Дальнейшее уточнение природы активированных молекул дал Д. А. Алексеев (в 1915–1924 гг.), воспользовавшись законом Максвелла-Больцмана о распределении молекул по скоростям (Карпетянц, 1994). Из кривых максвелловского распределения молекул видно, что по мере увеличения скорости молекул процентная доля

молекул, отвечающая соответствующей скорости, сначала резко растет, а затем после некоторого пика уменьшается, все более приближаясь к нулю (рис. 33). Наибольшей кинетической энергией обладают наиболее быстро двигающиеся молекулы в правой части графиков, и именно они являются самыми реакционноспособными. Но эта доля активных молекул, которая непосредственно реагирует и составляет сущность химической реакции, является обычно незначительной, не превышая 10^{-15} – 10^{-20} (Карапетьянц, 1994). Причем принято считать, что молекулы вступают в реакции, если их энергия превышает некоторую величину, достаточную для преодоления энергетического барьера каждой молекулы. Если энергия является функцией скорости движения молекул $mV^2/2$, значит, реагировать будут только молекулы, имеющие скорость выше некоторого определенного порога, которому соответствует определенная энергия, называемая энергией активации. С повышением температуры максвелловские кривые распределения молекул по скоростям изменяют свою конфигурацию таким образом, что количество наиболее активно двигающихся молекул возрастает. Причем это возрастание по абсолютной величине может быть и незначительным, принимая во внимание, что и доля этих молекул очень низка. Но по относительной величине доля этих быстрых молекул возрастает в огромное количество раз. Например, если при температуре 100 °С количество этих молекул было 10^{-20} % от общего количества молекул, а при температуре 300 °С их число возросло до 10^{-15} %, то можно видеть, что их общее количество возросло на совершенно незначительную величину, т. е. осталось таким же малым, в то время как их относительное количество по сравнению с прежним увеличилось в 100 000 раз. Скорость реакции определяется соударением именно этих быстрых молекул, следовательно, во столько же раз возрастает и скорость химической реакции.

Из диаграмм на рис. 32 видно: чем больше порог скоростей молекул, т. е. чем меньше энергия активации, тем быстрее может возрасти скорость химической реакции при повышении температуры, так как при этом относительное количество быстрых реакционноспособных молекул растет наиболее стремительно.

Из этих объяснений следует, что энергия активации определяется порогом скоростей движения молекул. Причем в современной теории принято считать, что именно энергия кинетического движения молекул является одним из важнейших факторов, определяющих возможность химической реакции (Кондратьев и др., 1974), или, проще говоря, от силы соударения молекул зависит, будут они реагировать или нет. Если скорость движения молекул

превосходит активационный порог, значит, их энергия и сила соударения достаточны для начала химической реакции между молекулами и наоборот.

Таким образом, можно констатировать, что в современной науке признаются два фактора, влияющих на скорость химической реакции: 1) частота соударения молекул, проявляющаяся при изменении концентрации веществ, 2) скорость движения молекул в виде их кинетической энергии, проявляющаяся при изменении температуры и отраженная в константе скорости химической реакции.

Однако от скорости движения молекул зависит не только их кинетическая энергия. Этой скоростью определяется также и частота соударения молекул.

Поэтому возникает вопрос: нельзя ли объяснить изменение константы скорости химической реакции также изменением частоты соударения молекул? Если этот последний фактор совершенно очевидно влияет на скорость химической реакции при изменении концентрации химических веществ, то роль энергии взаимного соударения молекул относится к разряду гипотетических величин и ее можно принимать, если нет альтернативного объяснения.

Тем не менее такое объяснение вполне может быть предложено и заключается в следующем. Если реакционноспособными являются только наиболее быстро двигающиеся молекулы со скоростями, превосходящими скорость порога активации, то, значит, они не только обладают высокой кинетической энергией, но и наиболее часто соударяются с другими молекулами. Это следует из того, что быстрые молекулы гораздо быстрее пролетают среднее расстояние между молекулами, чем остальные. Поэтому первые испытывают гораздо большее количество соударений, чем вторые, в соответствии с формулой $Z = U/\lambda$, где Z – частота соударений; U – скорость молекул; λ – длина свободного пробега молекул.

Это можно образно себе представить в виде простого эксперимента. Если бросать шарик сквозь круг, образуемый медленно вращающимся пропеллером, то вероятность соударения шарика с про-

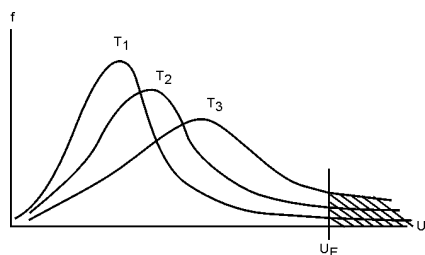


Рис. 33. Диаграмма максвелловского распределения скоростей молекул в газах для различных температур. U_E – активационный порог их скоростей, начиная с которого молекулы становятся реакционноспособными (заштрихована доля этих молекул); T – относительное количество молекул

пеллером невысока, легко можно промахнуться. Но если же пропеллер вращается с большой скоростью, достаточной для взлета самолета, то практически будет виден только сплошной вращающийся круг, в пределах которого шарик при бросании сквозь него будет почти со 100 %-ной вероятностью соударяться с пропеллером. Чем быстрее вращается пропеллер, тем больше вероятность его соударения с шариком.

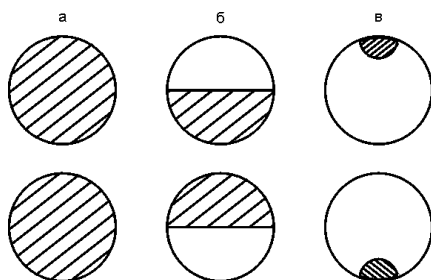
Более точно эта закономерность подтверждается приведенной Н. М. Эммануэлем и Д. Г. Кнорре (1974) формулой, характеризующей вероятность соударения (Z_0) заданной частоты А с заданной частицей Б, находящихся в пределах 1 см^3 в течение 1 с:

$$Z_0 = (r_A + r_B)^2 \bar{U},$$

где r – радиус частиц; $\bar{U}$ – средняя относительная скорость движения частиц.

Здесь видна прямо пропорциональная зависимость между фактором вероятности соударения частиц и их относительной скоростью движения. Чем больше скорость, тем больше вероятность соударения быстрых частиц с более медленными, тем, соответственно, больше вероятность их химического взаимодействия. Но химические реакции происходят не при каждом соударении, а только если молекулы определенным образом ориентированы относительно друг друга, когда соприкасаются их реакционноспособные участки. Это так называемый стерический фактор. В частности, Б. В. Алексеев и др. (1994) отмечают, что для обработки экспериментальных данных в химической кинетике обычно используют подход, согласно которому плотность вероятности неупругого столкновения молекул, приводящего к химическому взаимодействию, «зависит только от значения относительной скорости реагирующих частиц, а влияние взаимной ориентации их учитывается стерическим фактором» (с. 381). На рис. 34 эти реакционноспособные участки условно обозначены как определенные части поверхности молекул, при условии, что они имеют форму шаров. Если вся поверхность молекулы является реакционноспособной, то любое их соударение приведет к химическому превращению, и тогда реакции идут практически мгновенно, вне зависимости от числа быстрых молекул (см. рис. 34а). Если же только незначительная часть поверхности молекул является реакционноспособной, то молекулам, чтобы прореагировать, надо испытать какое-то определенное минимальное число взаимных соударений, чтобы они соприкоснулись именно этими участками (см. рис. 34в). Причем, чтобы вероятность этого была 100 %-ной, необходимо бесконечно

большое число соударений. Однако для заметного хода химической реакции достаточно определенного минимального количества соударений каждой пары молекул, чтобы они, например с 95 %-ной вероятностью, начали реагировать. Естественно, что это минимальное число соударений испытывают в первую очередь наиболее быстродвигающиеся молекулы с определенным порогом скоростей. Если же половина поверхности молекулы реакционноспособна (см. рис. 34б), то необходимый для реакции порог скоростей будет меньше при том же условии, чтобы молекула с той же 95 %-ной вероятностью могла столкнуться с другой молекулой реакционноспособными участками, т.е. в зависимости от величины последних существуют определенные пороги скоростей, начиная с которых молекулы с высокой степенью вероятностью химически взаимодействуют. Эти пороги, определяясь скоростью движения молекул, по своему характеру совершенно тождественны энергетическим порогам, определяемым как энергия активации, на основании кинетической энергии движения. Но в таком случае, определяя энергию активации как таковую, следует подразумевать, что скорость химического взаимодействия молекул зависит не от нее непосредственно, а от частоты соударения молекул, имеющей свои пороги для каждой реакции. Их можно назвать порогами активации или порогами частоты соударения. Они связаны определенной зависимостью с энергией активации. Следовательно, изменение скорости химической реакции при изменении температуры, так же как и при изменении концентрации, может быть сведено к зависимости от частоты соударения молекул, но к более сложной форме этой зависимости.



Это можно выразить через формулу Аррениуса, подставив в нее вместо энергии активации формулу кинетической энергии поступательного движения молекул, заменив в ней скорость молекул на частоту их соударений, связанных прямой зависимостью.

Рис. 34. Пары взаимодействующих молекул с различной величиной реакционноспособных участков (заштриховано) на их поверхности

$$K = Ae^{-\frac{mU_{\delta}^2}{2T}} = Ae^{-\frac{m(Z_{\delta}\lambda)^2}{2RT}}$$

где U_δ – активационный порог скоростей, т. е. минимальная скорость наиболее быстрых молекул, при которой начинается их заметное химическое взаимодействие; Z_δ – частота соударения молекул, скорости которых соответствуют порогу частоты их соударения; m – масса молекул; λ – длина свободного пробега.

Иными словами, в связи с тем, что энергия активации, как и частота соударения наиболее быстрых и поэтому реакционноспособных, молекул зависит от одной и той же величины – скорости движения молекул, практически от каждой из них равноценно может зависеть изменение скорости химических реакций при изменении температуры. Если уменьшается энергия активации, также соответственно уменьшается и порог частоты

соударения наиболее быстрых молекул и наоборот. Поэтому предположение Аррениуса о том, что активными являются молекулы, обладающие большей скоростью движения, может быть равноценно заменено предположением о том, что активными являются молекулы, обладающие большей частотой соударения. Однако, если последнее совершенно очевидно и доказано на примере закона действия масс, то первое предположение так и остается гипотетическим.

Необходимо отметить, что фактор частоты соударений уже присутствует в формуле Аррениуса, где входит в состав предэкспоненциального множителя A . Этот множитель характеризует вероятность соударения всех молекул в газе или растворе. Известно, что при повышении температуры, например, на 10°C средняя скорость движения всех молекул возрастает всего на 1–2 %, значит, и этот множитель изменяется очень незначительно и поэтому практически считается константой. Однако если в расчет принимать среднюю скорость не всех молекул, а только наиболее быстрых (выше порога активации), т. е. активных, то фактор частоты соударений будет весьма зависеть от температуры, существенно изменяющей количество этих молекул. Именно эти активные молекулы определяют скорость химических реакций, и по отношению с ним соотносится понятие порогов частоты соударения.

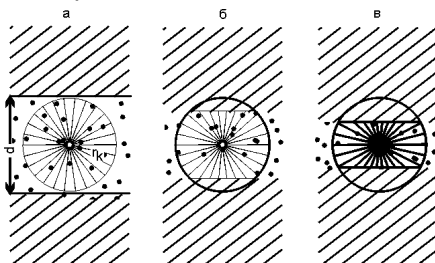


Рис. 35. Уменьшение размера шарового слоя (радиальные линии) вероятностного контура с радиусом r_k свободного пробега (скачка) молекулы в микропоре по мере уменьшения диаметра (d) последней

Возникает вопрос: зачем изменять смысловое понятие энергии активации, если закономерности, выраженные в виде формул, в первую очередь закон Аррениуса, не подвергаются сомнению? Для ответа на него необходимо выяснить, везде ли одинаково проявляются факторы частоты соударения молекул и их кинетические энергии движения. И здесь необходимо опять вернуться к рассмотрению теплового соударительного движения молекул в микропорах. При уменьшении диаметра микропор никакие силы не влияют на энергию их движения, так как ничто не способствует ускорению хаотического движения в интервале длины свободного пробега (или скачка) или увеличению количества наиболее быстро двигающихся молекул. Здесь следует обратить внимание на то, что рассмотренное выше ускорение движения молекул в сторону от стенки микропор к выходу предполагает именно не хаотическое, а направленное движение, которое не изменяет внутреннюю энергию массы молекул. Поэтому с позиции представления об энергии активации как кинетической энергии движения молекул никакого ускорения химических реакций в микропорах не должно происходить, поскольку сама эта энергия никак не меняется здесь. Однако если энергию активации понимать как порог частоты соударения молекул со стенками микропор, то картина кардинально меняется. Частота соударения молекул со стенками микропор возрастает стремительно по мере уменьшения диаметра последних. Поэтому здесь следует ожидать соответствующего ускорения химического взаимодействия молекул растворенных веществ со стенками микропор.

Как показано выше, в первое мгновение появления раствора в микропорах, так же как и контакте с ровной стенкой сосуда, наблюдается увеличение частоты соударения молекул со стенками в результате того, что длина скачка молекулы в направлении стенки становится короче по сравнению с тем, когда этой стенки не было. Поэтому каждая молекула пробегает этот путь к ней быстрее, и количество ударов об нее больше, чем ударов в этом направлении, когда стенки не было. В щелевидных микропорах имеются две стенки, поэтому здесь должно происходить в первое мгновение двойное увеличение частоты соударения за счет ударов в обе стенки (рис. 35). В соответствии с этим выведенная выше формула вероятности частоты соударения молекулы со стенками в щелевидной микропоре будет иметь удвоенное ускорение.

После первого контакта молекул со стенками начнется удаление части молекул растворенного вещества из микропоры. При этом чем меньше диаметр микропоры, тем большее количество молекул растворенного вещества покидает микропору, но тем чаще каждая

из оставшихся молекул соударяется со сближающимися стенками микропоры, т.е. снижение количества молекул сопровождается соответствующим увеличением частоты их соударения о стенками за счет сокращения длины их скачков.

Кроме фактора частоты соударения, каждая из молекул испытывает возрастание числа соударений, связанное с уменьшением объема жидкости, заполняющей микропору, и увеличением удельной площади стенок микропоры, приходящейся на единицу этого объема. При этом возрастает удельная доля площади стенок, приходящаяся на каждую молекулу, так что для нее возрастает вероятность соудариться со стенкой большее количество раз, причем таким образом, что общая частота соударений всех молекул со стенками не изменяется. Иными словами, если это происходит с газом, то общее давление газов не изменяется, несмотря на увеличение частоты соударения каждой молекулы, поскольку пропорционально этому уменьшается общее количество молекул в микропоре вследствие снижения объема газа. Частота соударения в этом случае возрастает в обратно пропорциональной зависимости от объема раствора в микропоре, т. е. от ее ширины (так как площадь стенок не изменяется). Значит, она увеличивается по мере сужения микропор.

Следовательно, в микропорах каждая молекула испытывает большую частоту соударения молекул со стенками по сравнению с соударением молекул со стенками за пределами микропор. Примерную величину различий в этой частоте соударений можно оценить на основании сравнения скоростей, с которыми молекулы сближаются со стенками в объеме жидкости и со стенками в микропоре. В первом случае каждая молекула приходит в контакт со стенкой со скоростью диффузионного блуждания ее в объеме жидкости незначительной величиной порядка $5 \cdot 10^{-6}$ м/с, а во втором – молекула сближается со стенкой в предельном случае со скоростью свободного пробега в вакууме – около 500 м/с, так как почти каждый ее скачок или свободный пробег приводит к ее соударению со стенками. Это сравнение позволяет считать, что в самых узких частях микропор частота соударения каждой молекулы может возрасть в 10^8 раз. Такое громадное увеличение приведет к почти мгновенной реакции молекул со стенками, так как возрастает общая длительность контакта, необходимая для осуществления химических реакций. Все это ускорит химические реакции в микропорах в целом.

4.8.4.4. Экспериментальное подтверждение МДК-эффекта

Простейшим экспериментальным подтверждением МДК-эффекта является проведенный мной опыт по коррозии металла. Ес-

ли поверхность железного диска, тщательно отшлифованного самым мелким абразивным порошком или полированного с целью удаления железной пыли, покрыть тонким слоем воды и затем на нем провести бороздку лезвием бритвы или сделать вмятину острием иглы, то вокруг этих деформированных участков через 2–5 минут появляются симметричные ореолы бурых окислов железа (рис. 36). Причем характерно, что ореол не образуется, если на поверхность металла нанесена только легкая царапина, которая оголяет поверхностный слой, но не производит какой-либо заметной деформации.

Интересно, что прямо над этими ореолами, но уже на поверхности слоя воды появляются тончайшие прозрачные коллоидные пленки окислов железа. Они имеют вид своеобразных зонтиков, плавающих над ореолами на поверхности воды и по конфигурации точно повторяют сами ореолы. По мере увеличения интенсивности окраски ореолов на дне, эти «зонтики» также утолщаются, затвердевают и приобретают светло-буроватую окраску при окончательном высыхании водного слоя. Под микроскопом видно, что эти пленки сложены мельчайшими изотропными сферолитовыми образованиями окислов железа такого же размера, что и коллоиды.

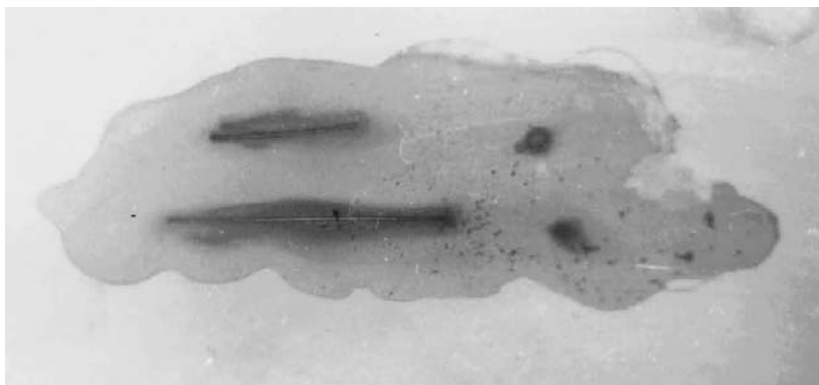


Рис. 36. Результаты эксперимента по коррозии поверхности полированной железной пластины, покрытой пленкой воды. Вокруг бороздок и точечных вмятин в металле видны ореолы бурых окислов железа, по конфигурации совпадающих с размерами деформированных участков

Из этого эксперимента видно, что наиболее сильной коррозии подвергаются наиболее деформированные участки металла, со-

державшие тончайшие микропоры и микротрещины. Эти трещины можно наблюдать непосредственно на периферии бороздок и вмятин, где вытесняемый при вдавливании металл вспучивается в виде вала, испещренного микроразрывами. Именно ускорением коррозии внутри этих трещин под действием МДК-эффекта обусловлено быстрее образование окислов железа по периферии деформированных участков.

Подтверждением действия МДК-эффекта также являются эксперименты по химической реакции мрамора с соляной кислотой или по растворению различных минералов. Если на поверхность полированного аншлифа мрамора нанести каплю концентрированной соляной кислоты, то в течение нескольких секунд происходит сначала бурная реакция вскипания с выделением пузырьков углекислого газа на всей поверхности мрамора. Затем, по мере расходования кислоты на реакцию и снижения ее концентрации, процесс газовыделения смещается в микротрещины и микропоры, которые продолжают выделять углекислый газ еще в течение нескольких десятков минут. Если сразу нанести каплю разбавленной соляной кислоты, то фонтанируют пузырьками газа только микротрещины и микропоры, постепенно расширяясь и углубляясь. В случае нанесения на мрамор царапины острием иглы, то вокруг нее усиливается фонтанирование пузырьков газа вдоль мелких опережающих микротрещин. Это также полностью соответствует наблюдениям над коррозией в металлах.

Подтверждением микропородиффузионного каталитического эффекта являются эксперименты по растворению различных минералов, так как растворение часто происходит в микропоровом пространстве. Если на поверхность полированного аншлифа магнетитовой руды нанести каплю концентрированной соляной кислоты и поддерживать ее по мере высыхания в течение одного – двух часов, то можно видеть, как в магнетите начинается растворение вдоль микротрещин, трещин спайности и контактов магнетита с силикатными минералами. Эти трещины расширяются и углубляются, тогда как окружающие их полированные поверхности почти не затрагиваются растворением.

Однако, если растворению подвергаются быстрорастворимые вещества, например, кристаллы поваренной соли или сахара, то никаких признаков ускоренного развития растворения вдоль микротрещин не наблюдается. В этих случаях можно видеть, как вначале округляются острые углы кристаллов и затем растворение идет ровным плавным изогнутым фронтом, конфигурация которого

не изменяется, если он встречается с микротрещинами, вдоль которых фронт растворения не ускоряется.

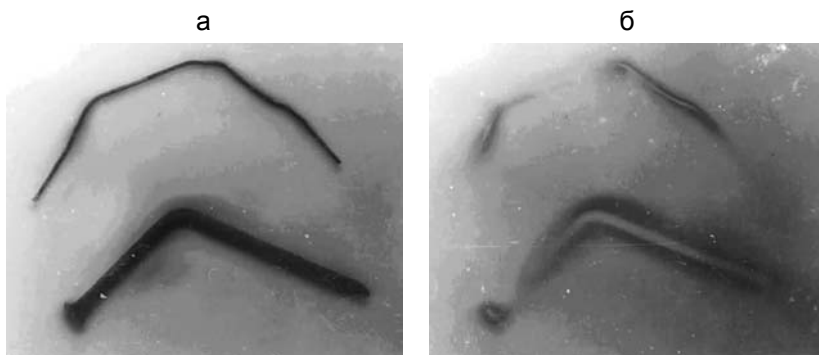


Рис. 37. Результаты эксперимента по коррозии железных предметов (изогнутой скрепки и гвоздя) в воде на дне фарфоровой тарелки. На рис. 36, а вокруг участков касания предметами дна тарелки видны ореолы бурых окислов железа; на рис. 36, б предметы убраны и видно, что под ними, во-первых, конфигурация ореолов в точности соответствует конфигурации участков касания, во-вторых, непосредственно в точках касания окислы железа отсутствуют

Объяснение такого различия в растворении заключается в том, что МДК-эффект создает вполне определенную скорость движения молекул из микропор, не зависящую от скорости объемного растворения. Поэтому при быстром растворении обычная объемная диффузия опережает микropородиффузию, а при замедленном растворении, наоборот, микropородиффузия имеет большую скорость, чем диффузия. Соответственно, в относительно слаборастворимом в соляной кислоте магнетите растворение идет преимущественно вдоль микропор и микротрещин, а в быстрорастворимых в воде кристаллах соли и сахара растворение не зависит от микротрещин.

Еще проще и убедительнее подтверждает существование МДК-эффекта следующий опыт. Если в фарфоровую тарелку с водой доложить на дно обыкновенные железные предметы – изогнутые скрепку и гвоздь, то можно наблюдать, как через 4–5 часов вокруг тех участков, где эти предметы касаются дна тарелки, появляются бурые ореолы окислов железа (рис. 37а). Эти окислы покрывают как прилегающие к этим точкам касания участки дна тарелки, так и окружающие их части самих предметов. Если затем эти предметы убрать, то будет видно, что непосредственно под ними в самих точках касания и их ближайшем окружении, дно та-

релки совершенно белое, т. е. чистое от окислов железа, причем на расстоянии, примерно соответствующем толщине самих предметов (см. рис. 37б). Также окислы осаждаются и на самих железных предметах в участках их касания с дном. Совершенно очевидно, что коррозия предметов наиболее быстро осуществлялась в пределах тех «микропор», которые образовались в участках соприкосновения железных предметов с дном тарелки, и в то же время образующиеся окислы отсюда интенсивно выносились за их пределы в окружающее свободное пространство, осаждаясь поблизости. Здесь непосредственным катализатором коррозии явились сами эти «микропоры» в точках касания, а не вещество фарфоровой тарелки. Это можно подтвердить, если провести аналогичные эксперименты, положив скрепку и гвоздь на стеклянную, пластмассовую или другую поверхность, смоченную водой.

Эти простейшие эксперименты являются, по существу, ключевыми для понимания геологических процессов в земной коре, так как свидетельствуют об ускорении химических реакций в микропористых средах, стремлении растворенных веществ переместиться из этих микропористых участков в более широкие свободные пространства и образовать здесь коллоиды.

4.9. Совместное одновременное действие Т-СРПС и О-СРПС воды

4.9.1. Создание механизма диффузионного флюидозамещения в земной коре

Важнейшим результатом совместного одновременного действия Т-СРПС и О-СРПС является создание ими в земной коре механизма магмо- и рудообразования названного мною механизмом диффузионного флюидозамещения. Я определяю этот механизм, как процесс зарождения прожилково-жильных минеральных образований в деформированных растворонасыщенных породах с диффузионным перемещением химических компонентов из зон сжатия в зоны растяжения при существенной роли МДК-эффекта, метасоматоза и коллоидных или полимеризованных растворов. Я выделяю два типа диффузионного флюидозамещения: 1) магматическим расплавом, 2) высококонцентрированным гелеобразным (магмоподобным) коллоидным (полимеризованным) флюидом существенно кварцевого, карбонатного, сульфидного, окисно-рудного, флюоритового и тому подобного состава, относимого обычно к продуктам гидротермальной деятельности или диа-

генеза. Флюидозамещение первого типа происходит на больших глубинах в области высоких температур и давлений, а второго – ближе к поверхности, где формируются рудные месторождения и происходят генетические преобразования пород.

Как известно, все разновидности жильных гидротермально-метасоматических месторождений и магматические породы приурочены к тектоническим зонам дробления и расщеливания в земной коре, где создаются системы ультратонких трещин и пор в зонах сжатия и системы с более широкими трещинами в зонах растяжения. Наличие этих систем трещин способствует активизации МДК-эффекта, благодаря которому в первую очередь создается саморегулирующаяся система поддержания минимального уровня пористости, необходимого для протекания метасоматоза.

При этом происходит ускорение диффузии компонентов из ультратонких пор в сторону более высокопроницаемых зон с большей шириной трещин, как это экспериментально показано выше на примере коррозии железа. Микропоры и микротрещины не только поддерживают, благодаря МДК-эффекту, свою проницаемость для диффузии компонентов, но и сами активно удлиняются в своем острие, где МДК-эффект проявляется в максимальной степени, так как здесь самая узкая часть микропор. Тем самым процесс растворения – отложения, т. е. метасоматоза, начавшись с тонкой тектонической трещины, далее развивается самостоятельно, охватывая все большие объемы горных пород. Наиболее благоприятными путями его развития, в первую очередь, являются определенные структурные элементы горных пород – контакты зерен минералов, трещинки спайности в них, новообразованные тончайшие тектонические трещины. Никакое горное давление не способно сжать и закупорить эти флюидопроводники, так как чем скорее они сжимаются, тем быстрее действует МДК-эффект, вынося из них компоненты вмещающих пород и расширяя микротрещины.

Вынесенные компоненты осаждаются в более крупных трещинных пустотах, заполняя их и выравнивая таким образом плотность горных пород в земной коре.

Однако деятельности одного МДК-эффекта недостаточно для залечивания «ран» в толще земной коры, нанесенных тектоническими подвижками. Если выносимые в трещины химические компоненты будут быстро повышать свою концентрацию и, достигнув пересыщения раствора, сразу же осаждаться на стенках трещин в виде минеральных слоев, то они практически сразу перекроют все подводящие каналы метасоматоза в стенках трещин и он прекра-

тится, едва успев начаться. Но есть единственная возможность для его продолжения: если вынесенные химические компоненты будут образовывать коллоидные или полимеризованные частицы, взвешенные в воде. Это связано с тем, что с появлением данных частиц становится возможным образование высококонцентрированного гелеобразного флюида за пределами микропор. Этот флюид не препятствует деятельности МДК-эффекта вплоть до того, как будут достигнуты его высокая концентрация и вязкость, поскольку сам раствор, в котором взвешены коллоидные частицы, имеет сравнительно невысокую концентрацию за счет постоянного образования этих частиц из отдельных растворенных в нем молекул веществ. Тем самым постоянно поддерживается диффузионная способность раствора принимать компоненты, выносимые из микропор, до почти полного исчезновения этого раствора, вытесняемого коллоидными частицами. К коллоидным относятся частицы размером от 10^{-4} до 10^{-7} см, состоящие из групп соединенных атомов или ионов (Чухров, 1955). В отличие от частиц грубодисперсных систем (суспензии, эмульсии), размер которых превышает 10^{-4} см, коллоидные частицы в жидкой среде участвуют в броуновском движении и противостоят седиментации в поле сил земного тяготения. В то же время в отличие от истинных растворов они способны образовывать растворы очень высокой концентрации вплоть до состояния гелей. Существуют два способа получения коллоидных растворов. Первый – конденсационный – способ сводится к химическому и физическому соединению молекул и ионов в крупные макромолекулы или комплексные молекулы. Второй – дисперсионный – способ механического измельчения твердых материалов. Вначале коллоидная химия как наука развивалась главным образом в области изучения коллоидов второго типа. Однако с конца 1950-х годов началось интенсивное изучение коллоидов первого типа с развитием нового направления в науке – полимерной химии. Было установлено, что практически элементы всех групп периодической системы за исключением инертных газов способны участвовать в образовании высокомолекулярных соединений (Коршак, 1965; Каргин и др., 1967; Толстогузов, 1967; Будтов, 1992; Дой и др., 1998). Причем если в строении органических веществ обычно участвуют макромолекулы, имеющие длинные цепеобразные формы, то в неорганической природе преобладают каркасные и пластинообразные формы макромолекул.

В горных породах земной коры к неорганическим полимерам относятся такие минералы, как кварц, слюда, асбест, тальк, графит, алмаз, цеолиты, стекло и др. (Толстогузов, 1967; Неорганиче-

ские полимеры, 1965). Отмечается, что к полимерам относится более 80 % пород и руд земной коры. Причем начало полимеризации, т. е. реакции соединения отдельных небольших молекул низкомолекулярных веществ в крупные молекулы полимера, начинается еще в жидком состоянии веществ – в их растворах и расплавах при самых разнообразных температурах и давлениях земной коры. Сейчас установлено, что в гидротермальных растворах рудообразующие компоненты присутствуют в форме крупных комплексных полимеризованных молекул (Нарсеев, 1964; Минцер, 1967; Чухров, 1955). Отмечается, что полимеризация играет двоякую роль в процессе рудообразования. С одной стороны, полимеризация способствует увеличению концентрации рудоносных растворов и перемещению больших количеств рудного вещества из участков его отделения в места отложения. С другой стороны, может происходить быстрое укрупнение макромолекул и повышение их концентрации, что приводит к повышению вязкости раствора, превращению его в гель и последующей кристаллизации.

Магматические расплавы согласно существующей ионной теории их строения (Есин и др., 1966; Хан и др., 1969, Анфилов, 1973) представляют собой радикал-ионную жидкость, где наряду с катионами присутствуют активные радикалы – анионы типа SiO_4^{-4} , PO_4^{-3} , AlO_2^- и другие более сложные. Эти радикалы и катионы способны образовывать подвижные сиботаксические группы различной конфигурации (цепи, разветвленные цепи, плоские сетки и каркасы). Сиботаксисы в процессе дальнейшего развития могут быть представлены как гетероцепные полимеры, в которых макроионы состоят из кремния, алюминия и кислорода. Анионы связываются между собой катионами – модификаторами. В зависимости от характера макроиона возможны два крайних случая: образование ортосиликата (оливин) или каркасного силиката (полевой шпат); между этими двумя крайними членами расположены все силикаты, построенные из различных полимерных анионов в сочетании с катионами (цепи, листы, каркасы). Кристаллизации предшествует формирование в расплаве полимерных соединений, отличающихся от кристаллов отсутствием дальнего порядка в структуре.

В частности, некоторыми исследователями (Блох, 1981; Иванкин и др., 2001) отмечается возможность существования флюида, промежуточного между собственно расплавом и водным раствором. В соответствии с этими представлениями вода и другие летучие компоненты, не входящие в состав комплексных соединений,

располагаются в промежутке между ними и могут образовывать вмещающую дисперсионную среду. Причем можно предполагать возможность образования своеобразного водного раствора этих соединений, если количество воды будет достаточно большое.

Значит, с точки зрения современных представлений о природе гидротермальных растворов и расплавов как жидкостей, содержащих полимеризованные макромолекулы коллоидных размеров, представляется вполне возможным участие коллоидных (полимеризованных) растворов в деятельности механизма диффузионного флюидозамещения. Но в отличие от существующих представлений о роли коллоидов в рудообразовании я выдвигаю новую идею. Она заключается в том, что коллоиды имеют важное значение не только и не столько для переноса больших количеств растворенных компонентов, но и для того чтобы препятствовать их быстрому осаждению на стенках трещин и перекрытию подводящих каналов метасоматоза. Причем зарождение коллоидных частиц происходит сразу же в процессе метасоматоза в относительно крупных порах и трещинах. В более тонких микропорах они образоваться не могут, так как малейшая попытка их формирования приводит к сужению микропор и резкому усилению действия МДК-эффекта, в сферу действия которого они попадают. Поэтому они сразу же разрушаются.

В коллоидной химии причиной поддержания частиц во взвешенном состоянии в растворе считается наличие на их поверхности электрических одноименных зарядов, которые отталкивают их друг от друга, не позволяя склеиваться. Однако с развитием полимерной химии это представление исчезло, и на смену ему практически не было предложено ничего другого. Хотя весьма непонятно, почему полимеризованные макромолекулы, способные в высококонцентрированном растворе соединяться с образованием структур гелей и твердых тел, в разбавленных растворах при взаимных столкновениях не склеиваются в более крупные агрегаты, а продолжают существовать раздельно. Значит, существует какая-то преграда, которая до определенного предела препятствует их соединению.

По моему мнению, такой преградой является поверхностная пленка воды (или жидкостей вообще), обладающая определенными свойствами. К числу таких свойств относятся температурная составляющая силы разуплотнения поверхностного слоя воды – Т-СРПС и расклинивающее давление Дерягина. Т-СРПС, создающая разуплотнение слоя, придает ему свойства поверхностного натяжения и расклинивающего давления. Б. В. Дерягин считал раскли-

нивающее давление одним из важнейших факторов существования коллоидных частиц (1986). Он полагал, что это давление создается за счет электростатических сил притяжения молекул воды к твердой поверхности частиц.

Я думаю, расклинивающее давление Дерягина действительно является одним из факторов стабильности коллоидных растворов, но оно представляет собой результат действия Т-СРПС, разуплотняющей жидкость в поверхностном слое и придающей ему некоторые свойства твердого тела. Но кроме него здесь также действует сама Т-СРПС, препятствуя их соединению. В участках случайных соединений частиц поверхность контакта не является постоянно жестко непроницаемой для воды. Частицы находятся в движении, и под его влиянием в некоторых участках поверхности контакта образуются щели, куда проникает вода из объема жидкости. Здесь в соответствии с изложенными выше представлениями начинает действовать Т-СРПС, которая с силой расширяет и удлиняет щель вплоть до полного отрыва и разъединения склеившихся поверхностей. Она как бы вдогонку отталкивает рассоединяющиеся частицы.

Следует отметить, что подобный механизм действует только в отношении гидрофильных поверхностей. Гидрофобные поверхности не испытывают действия Т-СРПС, так как вода не проникает в образующиеся между ними щели, а наоборот, стремится с силой вытекать из них. На этом принципе основано создание конформаций биологических молекул растений и живых организмов, когда их длинные цепи соединяются своими гидрофобными участками (Молекулярная..., 1994). Характерно, что подавляющее большинство полимеризованных веществ обладает гидрофильными свойствами и на начальной стадии изучения их выделяли как группу лиофильных коллоидов. Поэтому в контакте между их частицами действуют положительное расклинивающее давление Дерягина и непосредственно сама Т-СРПС.

Расклинивающее давление создается действием Т-СРПС, и в связи с этим в целом, по-моему, одной из важнейших причин существования коллоидов и полимеров в растворах во взвешенном состоянии является Т-СРПС.

Образование в процессе метасоматоза коллоидных (полимеризованных) частиц способствует доведению флюида в трещинных пустотах до высокой концентрации, при которой завершается активная фаза метасоматического процесса, так как в условиях большой вязкости диффузионная подвижность компонентов снижается до минимального уровня.

После формирования высококонцентрированного флюида происходит его кристаллизация с образованием сульфидов, окисно-рудных минералов, кварца, карбонатов, флюорита и т. д. в зонах рудообразования и магматических пород в зонах магмообразования.

Как показано выше, формирование частиц коллоидных размеров обусловлено действием Т-СРПС, которая, образуя поверхностную пленку с некоторыми свойствами твердого тела, определяет их размер и препятствует слипанию и выпадению в осадок. Следовательно, в формировании механизма диффузионного флюидозамещения участвует как осмотическая составляющая СРПС в виде МДК-эффекта, так и ее температурная составляющая.

Механизм диффузионного флюидозамещения в земной коре способствует формированию эндогенных месторождений, магматических пород и дифференциации ее в целом с образованием кислой гранитоидной оболочки. Также он способствует пластической деформации пород при динамометаморфизме и складчатости. Действие этого механизма способствует уменьшению геодинамических напряжений в земной коре и вероятности катастрофических землетрясений. В нефтегазовой геологии он действует как механизм, создающий первичную миграцию молекул углеводородов из тонкозернистых органогенных материнских пород в более крупнозернистые песчаниковые породы, где они мигрируют и концентрируются в соответствующих ловушках в виде залежей нефти и газа (Шабалин, 2002, 2003).

4.9.2. Содействие механизма диффузионного флюидозамещения заживлению ран и порезов в растениях и живых организмах

Если растениям или живым организмам нанесены какие-либо раны или порезы, то это аналогично тому, как в горных породах земной коры появляются тектонические трещины, которые, как показано выше, залечиваются благодаря включению механизма диффузионного флюидозамещения, т. е. заполнения их сначала вязким коллоидным или магматическим (полимеризованным) флюидом за счет метасоматического выноса компонентов из вмещающих пород и последующей раскристаллизации этого флюида с образованием жил – как бы рубцов в теле Земли.

Подобным же образом заживляют свои раны и деревья. Например, если березу надрезать с целью сбора березового сока, то через некоторое время этот надрез заполняется коллоидной же-

леобразной массой и затем зарастает. Надрезы в хвойных деревьях заживляются благодаря выделению вязкой смолы (нередко называемой «живица»), которая сразу же обволакивает и заполняет их, ускоряя зарастание. Если вы немного порезали палец, не повредив кровеносных сосудов, то и ранка заполняется светлой коллоидной жидкостью, которая способствует ее заживлению. Коллоидными частичками здесь являются органические молекулы.

Следовательно, в живой природе действует механизм, подобный механизму диффузионного флюидозамещения в горных породах: раны заполняются коллоидной массой биологических молекул, просачивающейся из вмещающих участков ткани, и затем зарастают живой тканью.

Я не берусь рассматривать, как это конкретно происходит в биологических тканях, – это дело специалистов-биологов. Но целесообразно обратить внимание на эту аналогию в жизнедеятельности неживой и живой природы, где, по-видимому, действует единый механизм типа диффузионного флюидозамещения.

4.9.3. Регулирование роста растений и живых организмов до определенного размера, определяющего срок их молодости и старости

Обратим сначала внимание на особенности роста деревьев и увеличения толщины их ствола. Известно, что древесина на стволе нарастает утолщенными слоями в местах напряжений (Ковалев, 1988). При постоянно дующих ветрах дерево может наклониться, в результате чего центр тяжести у него смещается. И тогда у основания дерева в зоне так называемой корневой лапы в местах напряжений начинается интенсивное нарастание биомассы древесины. Это усиливает прочность дерева в положении крена. Дерево, растущее на свободном пространстве, меньше по высоте, чем его однолетка в лесу. Ствол в сечении имеет здесь овальную форму и переходит в мощные поверхностные корни. По величине этих овалов можно безошибочно определить, с какой стороны дует преобладающий ветер.

Известно также, что в нижней части ветвей любого дерева, где находится зона его сжатия, заметно быстрее нарастает древесина, чем в верхней части. Это выражается в большем утолщении здесь годовых колец.

Интересна способность дерева и вообще любого растения «чувствовать» центр тяжести нашей планеты. На любой наклонной поверхности дерево, особенно хвойное, всегда занимает строго вертикальное положение. Причем отклонение от него обычно не

превышает нескольких угловых минут. Если дерево по каким-либо причинам, например, из-за оползня, оказалось наклоненным, то его верхушка все равно стремится расти вертикально. При этом соответствующим образом укрепляется и корневая система, чтобы противостоять наклону.

Биологи признают, что причина того, как дерево определяет величину напряжений и их места и соответствующим образом реагирует на это своим ростом, остается невыясненной. Предполагается, что сигнализатором в таких случаях служит изменение биоэлектрического потенциала клеток в местах напряжений, что способствует их разрастанию (Ковалев, 1988).

Автором предлагается иное объяснение – на основе закономерностей изменения горных пород в земной коре. Как показано выше, инициатором, по существу, всех преобразований горных пород – метасоматоза, рудо- и магмообразования, пластических деформаций, а также в определенной степени регионального и контактового метаморфизма – являются тектонические движения в земной коре. Они создают различие в величине пористости и проницаемости горных пород, что активизирует деятельность МДК-эффекта и механизма диффузионного флюидозамещения, под влиянием которых осуществляются метасоматоз, перекристаллизация и пластические деформации пород.

По существу, подобное, но в несколько иной форме наблюдается в процессе роста деревьев. Участки наиболее существенных напряжений в виде сжатия ствола вдоль волокон испытывают интенсивный рост и утолщение. При этом следует обратить внимание на то, что при сжатии происходит некоторое разуплотнение древесины, как бы расщепление ее волокон. Поэтому между волокнами появляется дополнительная пористость, которая, наиболее вероятно, и способствует большему нарастанию биомассы за счет усиления деятельности МДК-эффекта. В участках, где осуществляется растяжение древесины, такая пористость не возникает, поэтому здесь утолщения ствола не происходит. Причем опытным путем установлено, что древесина обладает гораздо меньшей прочностью на сжатие, чем на растяжение (Ковалев, 1988). Поэтому при перегибе ствола под действием ветра участки сжатия с подветренной стороны могут подвергаться микросмещениям и микроразрывам, которые дополнительно увеличивают микропористость, способствуя усиленному росту биомассы дерева. Если эти участки будут постоянно подвергаться таким деформациям под влиянием наклона дерева или постоянно дующих ветров, то утолщение этих участков укрепит их. Тогда верхушка дерева будет

расти с отклонением в противоположную сторону, стремясь приблизить центр его тяжести к вертикали. Таким образом, дерево стремится приобрести строго вертикальное положение.

Ускорение роста древесины в местах сжатия обусловлено улучшением питания клеток вследствие повышения пористости и ускорения благодаря этому циркуляции здесь питательных растворов. Клетки получают более комфортные условия для роста и размножения.

Однако дерево растет и с каждым годом становится выше, и соответственно нагрузка его веса на ствол становится все больше и больше, особенно в участках сжатия. Поэтому комфортные условия для роста клеток не могут длиться бесконечно, так как иначе растения достигли бы невероятно больших размеров. Что же может остановить их рост? В предыдущих двух книгах я высказал идею, что причиной остановки роста является достижение предельно больших микроразрывов волокон древесины из-за возрастания механических нагрузок на стволы.

Сейчас я считаю более вероятной другую причину, а именно то, что рост останавливается, когда сила роста корней и стволов достигает того предела, который способна обеспечить им температурная составляющая СРПС, поскольку именно она противостоит силе тяжести. Как только сила тяжести, роль которой возрастает при увеличении высоты дерева, превысит силу роста, определяемую Т-СРПС, рост дерева прекратится. В этом случае микродеформации, способствующие усилению деятельности МДК-эффекта, т.е. осмотической составляющей СРПС, уже не способствуют росту. Деление клеток начинает тормозиться в местах наиболее сильных деформаций, в первую очередь в нижней части ствола и в корнях, дерево начинает стареть и отмирать.

Таким образом, на примере деревьев можно высказать гипотезу, что регулятором роста и последующего старения растений являются О-СРПС и Т-СРПС, проявляющиеся через деформации их стволов и корней в поле силы тяжести Земли под влиянием ветров или других периодических физических нагрузок. Каждый тип дерева или стебля и корней растений имеет определенную прочность в зависимости от состава и способа соединения клеток в тканях. Этот параметр заложен в генетический код молекул ДНК клетки и является постоянным для каждого вида растений. Однако практическая реализация этой прочности в природных условиях предоставлена влиянию внешних механических факторов. Конструктивно, например, древесина дуба прочнее стебля крапивы, поэтому дуб имеет вид большого дерева, а крапива – только невысо-

кое растение. Но каждый этот представитель растительного мира в пределах своего роста от первого ростка до предельной величины проходит все стадии молодости – интенсивного роста и последующего старения и отмирания. Отмирание происходит потому, что высота ствола или стебля превысила величину предельных физических нагрузок из них, когда сила роста клеток не может преодолеть силу температурной составляющей СРПС. Причем, по видимому, для однолетних растений это связано с понижением температуры воздуха с наступлением осени, поскольку сила действия температурной составляющей СРПС уменьшается при понижении температуры окружающей среды.

Можно предположить, что подобный механизм роста и старения действует в живых организмах, включая млекопитающих, в том числе и человека. Хорошо известно, что при интенсивных и регулярных физических упражнениях, особенно в молодом возрасте, увеличиваются объем и сила тех мышц, на которые приходятся максимальные нагрузки, подобно тому как при росте деревьев увеличивается объем биомассы в местах постоянных напряжений. Следовательно, в тканях живых организмов существует такой же механизм, регулирующий их рост. При физических упражнениях в области межклеточных соединений появляются дополнительные кратковременные микропоры и микросмещения, заполняющиеся питательными веществами. Через них улучшается обмен веществ клеток с внешней средой за счет усиления деятельности МДК-эффекта, т. е. осмотической составляющей СРПС. Это при определенной регулярности и интенсивности нагрузок может привести к усилению деления и размножения клеток и роста дополнительных мышечных волокон.

Но этот процесс свойствен только молодому растущему организму, который еще не достиг предела своего размера и роста. Однако когда человек или вообще любое живое существо достигает определенного размера, физическая нагрузка на каждую мышцу в ходе его двигательной деятельности возрастает с каждым сантиметром. Она может достичь предельного значения, когда связанная с ней деформация межклеточных соединений и самих клеток становится меньше силы роста клеток, обусловливаемой температурной составляющей СРПС. Это может происходить не только во время непосредственных явно выраженных физических движений – беге, ходьбе, поднятии тяжестей и т.д., но также и при малейших движениях тела и мышц при сидении, лежании и даже во сне, так как определенная величина тела предполагает и определенные физические нагрузки на составляющие его мышцы

и кости скелета. Как только сила роста клеток становится меньше предельных физических нагрузок на мышцы, так их рост замедляется и начинается старение организма.

Таким образом, можно полагать, что непосредственно форма тела растения и живого организма, т.е. его вид и наследование признаков родителей, определяются генетическим кодом молекулы ДНК, а общие размеры тела и время его роста и старения определяются способностью биологических клеток тканей реагировать на внешние физические нагрузки тела, связанные в первую очередь с силой тяжести Земли. Росту способствует осмотическая составляющая СРПС, а препятствие росту и последующее старение создает лимитирующая их температурная составляющая СРПС.

4.9.4. Избирательная проницаемость мембран в газах и жидкостях

Разуплотненный поверхностный слой газа представляет некоторую разновидность вакуума, где молекулы совершают свободные движения не соударяясь друг с другом, а только со стенками слоя. Такое движение веществ осуществляется по законам так называемого кнудсеновского движения или молекулярного течения газов, когда длина свободного пробега их молекул меньше размеров того сосуда, в котором он заключен.

Как ведут себя разреженные газы в пределах вакуума можно показать на примере, приведенном в учебнике молекулярной физики (Кикоин и др., 1976). Представим себе сосуд с вакуумом, разделенный пополам перегородкой, в которой имеется отверстие. Если в одну половину сосуда поместить небольшое количество молекул газа, то они будут соударяться только со стенками и с перегородкой, но между ними соударений не будет. Здесь величина их свободного пробега соответствует размерам сосуда. Через некоторое количество случайных соударений каждая из молекул совершит полет сквозь отверстие в перегородке и перейдет во вторую половину сосуда, и таким образом они будут заполнять ее до выравнивания концентрации в обеих половинах сосуда.

Если в одну часть сосуда поместить молекулы газа с разным удельным весом, то более легкие молекулы, имеющие большую скорость движения, будут чаще ударяться о перегородку. Значит, вероятность проникнуть сквозь отверстие в перегородке для них больше, и поэтому они быстрее перейдут во вторую половину сосуда. Благодаря этому соотношение молекул в первой половине сосуда изменится в сторону уменьшения концентрации более мел-

ких молекул и увеличения концентрации более тяжелых. Следовательно, здесь в процессе так называемой молекулярной эффузии в условиях вакуума наблюдается избирательная проницаемость молекул через перегородку.

Здесь необходимо обратить внимание на то, что условия для избирательной проницаемости молекул здесь создаются в обеих половинах сосуда, а не внутри отверстия в перегородке. Этим условием является обязательное наличие вакуума, так как только тогда молекулы, свободно двигаясь и соударяясь со стенками, имеют возможность проявить свою избирательность в проникновении сквозь отверстие, и эта избирательность определяется их скоростями движения и частотой соударения со стенками и перегородкой.

Я специально акцентирую на этом внимание, потому что далее в отмеченном учебнике (и, значит, это общепринятое представление) говорится о том, что такая же избирательная проницаемость осуществляется при молекулярном течении плотных газов сквозь трубы и капилляры радиусом меньше длины свободного пробега молекулы; причем приводится формула, из которой следует, что, как и при молекулярном течении газа сквозь трубы, так и при молекулярной эффузии в условиях вакуума, количество проникающего в единицу времени газа обратно пропорционально корню квадратному из молекулярного веса газа. Отмечается, что течение плотного газа сквозь узкие трубы и капилляры является молекулярным, так как «в пределах площади отверстий молекулы не сталкиваются между собой и, следовательно, каждый компонент смеси движется независимо друг от друга» (с. 191). Иначе говоря, проводится полная аналогия между условиями проникновения газов сквозь отверстия в вакууме и условиями проникновения плотных газов при обычных давлениях сквозь отверстия или трубы радиусом меньше длины их свободного пробега.

Но в этих представлениях, по моему мнению, не замечается крупная ошибка. Как отмечалось выше, действительно создаются условия для селективной проницаемости газов вследствие разной скорости их теплового движения. Но это условие осуществляется не внутри отверстий в перегородке, разделяющей газы, а в пределах сосуда, в котором они заключены.

Именно там необходимо существование вакуума, чтобы осуществить селективное разделение газов.

Когда же происходит течение плотных газов сквозь трубы или капилляры радиусом менее длины свободного пробега, то для полной аналогии с молекулярной эффузией необходимо, чтобы

здесь также существовал вакуум, но не внутри труб и капилляров, а также за их пределами. Только тогда возможно разделение газов. Но наличия такого вакуума в современной науке не предполагается. Значит, не замечается, что нельзя проводить аналогию между молекулярной эффузией в вакууме и молекулярным течением газов по трубам, исходя из существующих научных представлений.

И здесь все ставит на свои места представление о существовании разуплотненного поверхностного слоя. Этот слой у стенок мембран с отверстиями и есть вакуум, необходимый для разделения газовых смесей. В его пределах проявляется различие в скоростях движения молекул, и поэтому они способны селективно проникать сквозь поры мембран по законам молекулярной эффузии в вакууме.

Если плотные газы непосредственно контактировали бы со стенками проницаемых мембран, то находящиеся около отверстий быстрые и медленные молекулы попадали бы в них одновременно, никоим образом не успев проявить свои различия в скорости движения и не создав их избирательную проницаемость. Это происходило бы потому, что, насколько быстрые молекулы чаще ударялись бы о стенки, насколько же часто они ударялись бы и о более медленные (более тяжелые) молекулы, подталкивая их к стенке и заставляя ударяться об нее. Поэтому вероятность тех и других проскочить сквозь отверстия мембраны была бы одинакова и зависела только от концентрации, а не от удельного веса.

Это подобно посадке группы людей в автобус без соблюдения очереди. Если молодые энергичные люди будут садиться в автобус в общей толпе со старушками, то они и попадут внутрь автобуса в одинаковом количественном соотношении. Но если автобус остановится в 10 м от толпы, то нетрудно себе представить, что молодые люди первыми войдут в автобус, так как эти 10 м они пробегут быстрее старушек.

Но одного только различия в скоростях движения молекул в пределах разуплотненного поверхностного слоя недостаточно, чтобы избирательное разделение молекул осуществлялось достаточно длительное время. Дело в том, что в начальный момент более быстрые молекулы вблизи поверхностного слоя действительно быстрее перейдут сквозь поры мембран и этим резко уменьшат их концентрацию здесь. Но на этом их более быстрый переход может и закончиться, если сюда не будут подходить так же быстро молекулы из глубины жидкости. Поэтому здесь вступает в действие О-СРПС, т. е. решетчато-пружинный механизм диффу-

зионного движения молекул, который создает давление и, следовательно, подход новых молекул. Причем, как показано выше, сила давления этого механизма зависит не только от концентрации, но и от скорости движения молекул. Благодаря этому создается постоянный ускоренный подход более быстро двигающихся молекул к границе поверхностного слоя и затем их ускоренное движение через слой и сквозь микропоры мембран.

Избирательная проницаемость газовых мембран с радиусом отверстий меньше длины свободного пробега широко используется для разделения газовых смесей (Дытнерский и др., 1991) и изотопов разного веса (Кикоин и др., 1976). Это разделение возможно только при условии существования разуплотненного поверхностного слоя газов, созданного действием Т-СРПС.

В своих предыдущих работах я связывал избирательную проницаемость мембран в жидких средах с действием МДК-эффекта, т. е. с осмотической составляющей СРПС. Сейчас я изменил свои представления и считаю, что она обусловлена действием одновременно температурной и осмотической составляющей СРПС, как это происходит в охарактеризованных выше газовых мембранах. В них Т-СРПС, создавая разуплотненный поверхностный слой, способствует возникновению таких же условий для молекулярного течения веществ, какие создаются в вакууме. Иначе говоря, каждая мембрана, с обеих сторон окружена разуплотненными поверхностными слоями газа, являющимися аналогом вакуума, необходимого для разделения смесей сквозь поры.

Подобное же свойственно мембранам в жидких, и в первую очередь водных, средах. Здесь вода на обеих поверхностях мембран за счет действия Т-СРПС создает разуплотненный поверхностный слой; количество молекул в его частях, прилегающих непосредственно к стенке, близко к вакууму. Значит, здесь, так же как и для газовых мембран, создаются условия для избирательного прохождения молекул растворенных в воде веществ. Вследствие такого вакуума, каждая более быстро двигающаяся молекула имеет возможность пройти расстояние в пределах поверхностного слоя между стенкой мембраны и плотной жидкостью, например, в 2 раза быстрее. Следовательно, она будет в 2 раза чаще ударяться о стенку и для нее в 2 раза больше вероятность того, что она совершит скачок в направлении поры в мембране и далее сквозь нее на другую сторону.

Если бы разуплотненного слоя не было, то более быстро двигающиеся молекулы, соударяясь с молекулами воды и растворенных веществ у стенки мембраны, не имели бы возможности реали-

зовать свое различие в скорости. Чем больше их скорость, тем чаще они соударялись бы с другими молекулами и тем чаще как бы подталкивали их к прохождению сквозь микропоры, не имея от этого никакого преимущества. В условиях же вакуума разуплотненного слоя, не сталкиваясь с другими молекулами, они свободно проявляют свою скорость и способны быстрее проходить сквозь микропоры мембран. Причем общее расстояние, которое они проходят в пределах разуплотненного поверхностного слоя, не равно толщине этого слоя, а гораздо больше, так как, прежде чем молекула попадет в микропору в процессе случайных соударений со стенкой, она пройдет длинный путь.

Но как показано выше на примере газов, одного только различия в скоростях движения молекул недостаточно для избирательной проницаемости мембран в течение какого-либо определенного промежутка времени. Необходимо еще действие О-СРПС, благодаря которой «решетчато-пружинный» механизм диффузионного движения растворенных веществ способствует созданию большей скорости движения диффузионного фронта более быстрых молекул. Поэтому последние быстрее подходят из глубины к поверхностному слою и таким образом поддерживают постоянство потока быстрых молекул, движущихся через микропоры мембраны.

Господствует точка зрения о том, что микропоры мембран в воде не пропускают одни молекулы и пропускают другие потому, что диаметры первых больше диаметра микропор, а вторых — меньше. При этом считается, что снижению пропускной способности молекул содействует гидратация ионов, т.е. окружение их оболочкой из ориентированных дипольных молекул воды, которые образуют как бы «шубу» вокруг них, увеличивая таким образом диаметр жесткой сферы растворенных молекул. В частности Ю. И. Дытнерским (1975, 1978, 1986), приведены убедительные данные о том, что степень гидратации ионов существенно влияет на избирательную проницаемость мембран.

Эти данные не противоречат изложенным мною представлениям. Гидратация ионов способствует увеличению и большей дифференциации веса молекул и поэтому усиливает избирательность их прохождения сквозь микропоры мембран.

В целом Т-СРПС и О-СРПС, создавая и поддерживая микропористые среды в биологических клетках растений и живых организмов и в горных породах земной коры, и избирательно пропуская сквозь них растворенные в воде компоненты, создает такое фундаментальное свойство материи, как обмен веществ.

ЧАСТЬ III. ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 5. ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

5.1. Кристаллическая структура

В минералогии хорошо известно, что кристаллическую структуру твердых веществ образуют атомы и ионы, т. е. положительно и отрицательно заряженные атомы (анионы и катионы). Они рассматриваются как упругие несжимаемые шарики, имеющие разные диаметры для различных веществ. При этом предполагается, что радиус этих шаров соответствует радиусам ван-дер-ваальсового взаимодействия, т. е. средней амплитуде взаимодействия между

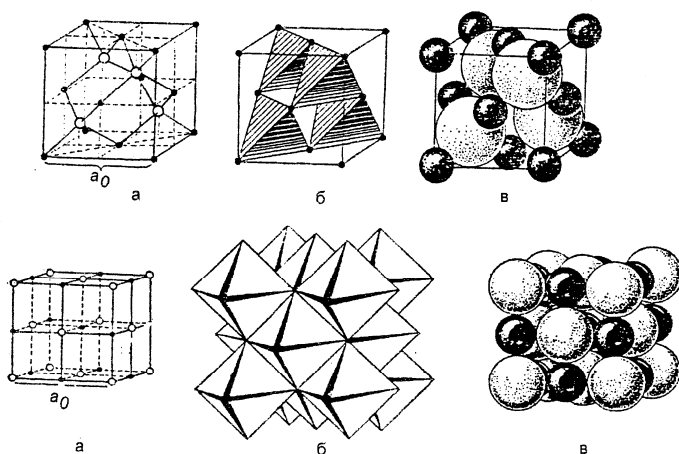


Рис. 38. Три типа моделирования кристаллической структуры сфалерита ZnS (вверху) и галенита PbS (внизу): а – разреженные модели; б – структуры в поллинговских тетраэдрах и октаэдрах; в – плотнейшая упаковка (черные шарики – катионы цинка или свинца, белые – анионы серы)

короткодействующими силами отталкивания и дальнедействующими силами притяжения. Одним из необходимых условий устойчивости кристаллической решетки минералов является максимально плотная упаковка ионов разного диаметра, такая, чтобы шары-атомы верхнего слоя попали в лунки между шарами-атомами нижнего слоя по принципу плотнейшей кубической или гекса-

гональной упаковки, образуя предельно минимальное пространство и, соприкасаясь друг с другом (рис. 38). Такая упаковка самопроизвольно складывается в процессе роста кристаллов. На этом принципе касания атомов основано все представление о кристаллической структуре веществ.

Число ионов, находящихся на одинаковом или близком расстоянии от данного иона, называется координационным числом. В минералогии говорят о координационном числе катиона по отношению к анионам. При соединении прямыми линиями центров окружающих (координированных) атомов или ионов вокруг данного катиона образуется геометрическая фигура – координационный полиэдр.

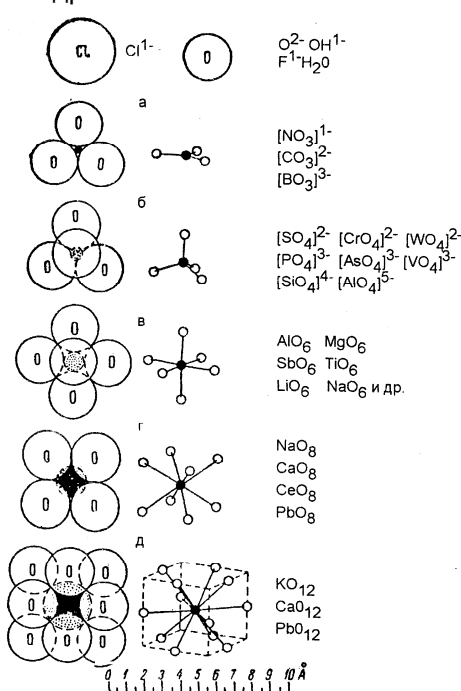


Рис. 39. Различные типы координации катионов и анионов

Координационное число зависит от соотношения радиусов ионов и типов их химической связи. Принимая во внимание, что наиболее устойчивой будет такая кристаллическая структура, при которой все ионы касаются друг друга, геометрически рассчитаны оптимальные отношения радиуса катиона к радиусу аниона для различных координационных чисел. Оказывается, в зависимости от различий в радиусах ионов, их плотнейшая упаковка может быть достигнута различными способами. Например, если взять три больших шара-аниона и плотно положить их на плоскости, то в промежутке между ними сможет поместиться только очень маленький шарик-катион (рис. 39).

Если на эти три шара положить сверху еще один, то в образовавшийся между ними промежуток сможет поместиться несколько больший шарик (см. рис. 39a). Если на эти три шара положить сверху еще один, то в образовавшийся

между ними промежуток сможет поместиться несколько больший шарик (см. рис. 5б). Если сложить вместе (квадратом) четыре шара, то в промежутке между ними поместится еще больший шарик (см. рис. 39в), – и так далее.

Последовательное увеличение размеров шарика-катиона позволяет ему быть окруженным все большим количеством шаров-анионов. В соответствии с этим координационное число будет расти вплоть до максимально возможного – 12, т. е. до тех пор, пока в окружении катиона не окажутся 12 наиболее близко расположенных к нему анионов.

5.2. Тепловое движения атомов

Твердые вещества имеют определенную кристаллическую структуру, где атомы связаны различными видами прочных связей и занимают определенные узлы в этой структуре. Но вместе с тем каждый атом совершает тепловые колебательные движения около своих узлов. Это подтверждается передачей тепла от более нагретого участка твердого тела к менее нагретому, т. е. участки с более часто колеблющимися атомами передают эти колебания участкам с замедленными колебаниями. Если бы не было теплового колебания атомов, то не было бы и никакой передачи тепла.

Наряду с колебаниями атомов около определенных положений равновесия, периодически в этих колебаниях возникают флуктуации, т. е. атомы, получив дополнительную энергию от соседних атомов, могут совершать колебания с большей амплитудой, так что могут совершить скачок в соседнее вакантное место в решетке (дефекты Шоттки), или в междоузлия (дефекты Френкеля). В любом случае среди атомов твердого тела, так же как и среди молекул жидкости существуют атомы, обладающие повышенной энергией колебания, которая проявляется в периодических перескоках атомов с одного места на другое. Таким образом, здесь, как и в жидкости, происходит диффузия атомов внутри кристаллической решетки, в которой участвуют наиболее энергично колеблющиеся атомы. Но эта диффузия осуществляется гораздо медленнее по сравнению с жидкостью.

Глава 6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

По поверхности твердого тела имеется ряд обобщающих работ (Моррисон, 1980; Зенгуил, 1990; Репинской, 1993; Киселев и др., 1999; Праттон, 2000; Лифшиц и др., 2003). Мной на основании вышеизложенных представлений об СРПС под новым углом зрения рассматривается целый ряд поверхностных явлений.

6.1. Особенности теплового движения атомов на поверхности

Когда в твердом теле появляется трещина, на поверхности мгновенно оказываются глубинные атомы из объема кристаллической решетки. На поверхности они также совершают тепловые колебания, в том числе и флуктуационные с высокой энергией. Поскольку на поверхности открывается свободное пространство в сторону газовой среды для колебаний, то атомы более свободно совершают колебательные отклонения в эту сторону с той амплитудой, с которой им это позволяет их кинетическая энергия (рис. 40).

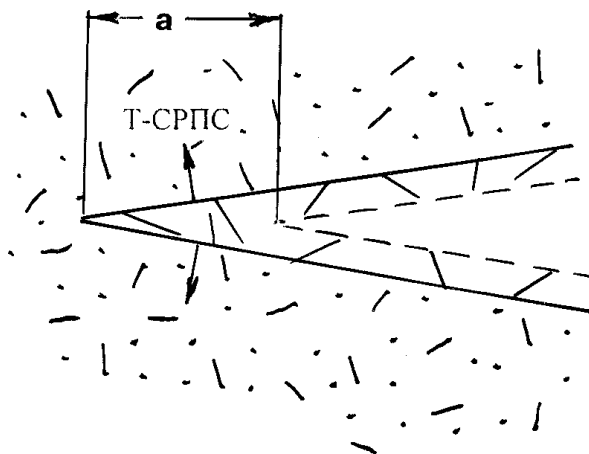


Рис. 40. Схема возникновения разуплотненного поверхностного слоя в твердом веществе при появлении в нем трещин. Условные обозначения те же, что и на рис. 6. Стрелками показано действие Т-СРПС, раздвигающей стенки трещин; а — интервал длины трещины, где действует Т-СРПС на расширение трещины

Одними из первых на роль тепловых колебаний поверхностных атомов кристаллической решетки обратили специалисты по спеканию порошков и обжигу кирпичей. В частности, Линдеман в 1910 г. высказал предположение, являющееся сейчас общепризнанным, что плавление кристаллов начинается с поверхности, так как здесь среднеквадратичные смещения атомов при колебаниях больше, чем в глубине вещества. Более детальные экспериментальные и теоретические исследования вопроса по амплитуде колебаний атомов проведены специалистами по полупроводникам (см. Марадудин, 1968). Для экспериментов использовался так называемый метод дифракции медленных электронов — ДМЭ. В этих экспериментах исследования характера отражения от поверхности пучка электронов непосредственно измеряется величина среднего квадрата атомных смещений при тепловых колебаниях, поскольку эти колебания уменьшают интенсивность отраженного луча в соответствии с так называемым фактором Дебая — Валлера. Медленные электроны, т. е. электроны с минимальной энергией движения, при дифракции не проникают глубоко в вещество и отражаются только от его поверхностного слоя, тогда как луч быстрых электронов или рентгеновских лучей проникает глубоко в вещество и, отражаясь, характеризует его глубинные свойства. Поэтому сравнение данных рентгеновской дифракции или отражения быстрых электронов с дифракцией медленных электронов для той же системы позволяет определить отношения амплитуд тепловых колебаний атома на поверхности и в объеме твердого тела. Информацию обычно представляют как «поверхностную температуру Дебая».

Впервые различие динамических свойств поверхностных атомов и атомов, расположенных в глубине кристалла, методом ДМЭ продемонстрировали эксперименты С. Г. Калашникова и др. (1939) на примере серебра. Показано, что амплитуда колебания атомов серебра на поверхности больше, чем в глубине вещества. Позднее это подтверждено теоретическими расчетами (Калашников, 1943). Затем Менцель и др. в 1956 г. экспериментально доказали для меди, что средние квадраты амплитуды колебания атомов на поверхности больше, чем для атомов в глубине кристалла. Макрае и Гермер в 1962 г. показали это на примере монокристаллов никеля. Джонс, Маккини и Вебб в 1966 г. исследовали методом ДМЭ монокристаллы серебра и показали, что средние квадраты амплитуды колебаний атомов параллельных и перпендикулярных свободной поверхности равны между собой и почти в 2 раза больше средних квадратов амплитуд колебания атомов, находящихся в объеме

кристалла. Кроме того, показано, что по мере проникновения в глубь кристалла средний квадрат амплитуды экспоненциально уменьшается и стремится к своему объемному значению. Макрае в 1964 г. измерил по никелю анизотропию среднего квадрата амплитуды поверхностных атомов, т. е. различие амплитуды колебаний в направлении параллельном и перпендикулярном поверхности.

Б. А. Нестеренко и др. (1983, 1990) с помощью ДМЭ провели опыты на большом количестве различных полупроводников, которые позволили установить: 1) среднеквадратичное смещение атомов при тепловых колебаниях на поверхности в 2–8 раз превышает их смещение в объеме; 2) на поверхности колебания, перпендикулярные ей имеют большую амплитуду, чем колебания в плоскости поверхности. Л. Н. Бабанская и др. (1983) экспериментально установили, что для различных граней кристаллов никеля отношение среднеквадратичных смещений атомов поверхности в направлении, перпендикулярном поверхности, к объемным составляет 2–3.

Были проведены многочисленные теоретические расчеты, предсказывающие, что средний квадрат амплитуды колебаний для поверхностных атомов должен быть больше, чем для атомов в объеме кристалла, и с увеличением расстояния от свободной поверхности амплитуда колебаний поверхностных атомов быстро стремится к своему объемному значению (см. Марадудин, 1968). Вычисления Рича (1963) показывают, что колебания атомов только в пятом атомном слое практически не отличаются от колебания атомов в объеме.

Эти данные подтверждаются исследованиями с помощью эффекта Мессбауэра. Аллен в 1964 г. выполнил измерения фактора Дебая — Валлера и доплеровского сдвига второго порядка для Co^{57} , нанесенного на поверхность кристалла кремния. Вычисленная дебаевская температура составляла 555 °К для поверхностных атомов и 588 °К для атомов в объеме образца. Это означает, что средний квадрат амплитуды для поверхностных атомов больше, чем для атомов в объеме. Флинн и др. в 1964 г. использовали эффект Мессбауэра для наблюдения анизотропии среднего квадрата амплитуды колебания поверхностных атомов.

Существенное отличие в величине амплитуды колебаний атомов на поверхности и в глубине вещества сейчас признается большинством исследователей, что можно видеть на примере крупных обобщающих работ, посвященных поверхностным явлениям (Васильев, 1988; Вудраф и др., 1989; Зенгуил, 1999; Огенко и др., 1991; Киселев и др., 1999; Праттон, 2000; Лифшиц и др., 2003).

Таким образом, по существу атомы совершают скачки над поверхностью, подобно тому как это происходит на поверхности жидкости. Только эти скачки привязаны к узлам кристаллической решетки. Атомы при скачках, тем не менее редко отрываются от своих узлов, хотя это и происходит иногда и в этом случае они испаряются. Значит, на поверхности возникает слой со скачущими атомами, т. е. точно такой же разуплотненный слой, как и в жидкости. В этом слое появляются только атомы с наиболее значительной энергией колебания, иными словами это слой, где избыточная энергия теплового движения вещества, можно сказать, выходит на поверхность для проявления ее в природных процессах, которые в подавляющем большинстве случаев осуществляют свое действие именно через поверхности. С какой же силой происходит разуплотнение поверхностного слоя? Представим опять наличие условной плоскости вблизи поверхности твердого тела. Следует отметить, что если отмеченная плоскость является материальной, т. е. состоит из атомов, то каждый атом этой плоскости на очень коротком расстоянии будет притягиваться к поверхности твердого вещества ван-дер-ваальсовыми силами, так же как атомы встраиваются в кристаллическую решетку и находятся друг от друга на расстоянии ван-дер-ваальсовых размеров атомов. Но если эта плоскость отодвинется на большее расстояние, то эти силы притяжения ослабнут и главнейшая роль перейдет к более дальнедействующим молекулярно-кинетическим силам, производящим скачкообразное отклонение атомов от узлов решетки. Но эти силы производят уже не притяжение атомов плоскости, а их отталкивание от поверхности вещества.

Подобное происходит и при появлении в твердом теле трещины, которая механически раздвигает атомы решетки друг от друга за пределы их ван-дер-ваальсовых радиусов, и вместо сил притяжения начинают действовать молекулярно-кинетические силы отталкивания стенок трещины друг от друга.

6.2. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия веществ

Понятие о поверхностном натяжении возникло еще в начале 18-го века при изучении жидкостей. Тогда казалось вполне очевидным, что на поверхности жидкости существует упругая пленка, которая с определенной силой поверхностного натяжения стягивает жидкость с образованием сферических капель. Была лишь дискуссия, за счет чего образуется это натяжение: или в результате продольных сил упругости самой пленки, или вследствие втягива-

ния молекул в глубь жидкости и создания за счет этого сил, стремящихся сохранить площадь поверхностного слоя.

В последующем, и в первую очередь при термодинамическом анализе поверхностных явлений в твердых веществах, возникло представление о свободной поверхностной энергии. Это связано с тем, что в твердых веществах первоначальное представление о поверхностном натяжении теряет свой четкий физический смысл, поскольку определить, как твердые вещества «стягиваются» своим поверхностным слоем, прямыми экспериментальными наблюдениями почти невозможно, потому что этому препятствуют жесткость и твердость тел, значительно превосходящие силу поверхностного натяжения. Однако ни у кого не вызывает сомнения, что явление поверхностного натяжения в твердых телах существует так же как и в жидкостях, хотя и в более скрытой форме; названо оно было свободной поверхностной энергией.

В научной литературе существует представление, что поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия — это одно и то же понятие, и выражается оно в одинаковых единицах. В частности, можно привести высказывания по этому вопросу А. А. Адамсона (1979): «Решение вопроса, какая из двух концепций — поверхностное натяжение или свободная поверхностная энергия является более приемлемой — дело вкуса. В данной книге эти два термина используются как равнозначные... Термин «поверхностное натяжение» является более ранним; оно возвращает нас к старым представлениям о том, что поверхность жидкости как бы стянута своего рода оболочкой. Однако при этом может сложиться ошибочное представление, что при растяжении поверхности жидкости молекулы, находящиеся на поверхности, переходят в более напряженное состояние. Из термина «поверхностная свободная энергия» следует только, что для образования дополнительной поверхности, т. е. для переноса молекулы из объема фазы в поверхностный слой, требуется определенная работа. По этой причине, а также вследствие того, что термин «поверхностная свободная энергия» легче связать с обычным языком химической термодинамики, автор считает, что следует отдать предпочтение именно этому понятию» (с. 11).

Я. И. Френкель (1973) отмечает, что «поверхностное натяжение измеряется, как известно, свободной поверхностной энергией ее поверхности, отнесенной к единице площади.... Поверхностная энергия жидкости может быть определена, вообще говоря, как избыточная потенциальная энергия единицы поверхности, обуслов-

ленная недостатком соседей у частиц поверхностного слоя» (с. 351).

Э. Зенгуил (1990) заключает, что «поверхностное натяжение можно рассматривать как избыток свободной энергии, отнесенной к единице площади» (стр. 25).

В. Д. Кузнецов (1954) свидетельствует, что «поверхностную энергию можно рассматривать или как избыток энергии на единицу площади, или как силу, которую необходимо приложить к единице длины, чтобы разорвать поверхностный слой. В учении о жидкостях принято второе толкование, и поэтому поверхностная энергия называется чаще поверхностным натяжением» (с. 12).

А. С. Ахматов (1963) отмечает, «что ясности в вопросе о происхождении поверхностного натяжения в настоящее время нет и, что этот вопрос нуждается в теоретической разработке...общепризнанных теорий возникновения поверхностного натяжения не существует» (с. 143).

В отношении жидкостей и твердых веществ имеются некоторые различия в трактовке разными специалистами молекулярно-кинетического механизма формирования поверхностного натяжения. Для жидкостей, как это мной отмечалось выше, сейчас общепринято представление, что формирование их поверхностного натяжения обусловлено втягиванием молекул в глубь жидкости вандер-ваальсовыми силами притяжения.

В отношении поверхностного слоя твердых веществ представление о втягивании его поверхностных атомов в глубь вещества практически не упоминается, так как кажется совершенно очевидным, что это сделать невозможно. На передний план выходит термодинамическое объяснение, которое, например, в типичном виде дается В. Д. Кузнецовым (1954):

«Частица кристаллической решетки (атом, ион, молекула), расположенная внутри кристалла, испытывает силы взаимодействия со стороны всех окружающих ее соседних частиц и находится в состоянии равновесия. Равнодействующая всех сил со стороны окружающих частиц на эту частицу равняется нулю. В иных условиях находится частица кристалла, расположенная на его поверхности, так как взаимодействующие с ней частицы находятся только с одной стороны — со стороны кристалла. Для того чтобы при таком несимметричном силовом поле равнодействующая всех сил, действующих на поверхности, равнялась нулю, т. е. чтобы поверхностная частица находилась в равновесии, частицы кристалла вблизи от поверхности должны располагаться иначе, чем во внутренних участках кристалла. Эти частицы и образуют поверхност-

ный слой...Чтобы переместить внутреннюю частицу твердого тела на поверхность, нужно совершить определенную работу, которая переходит в потенциальную энергию частицы. Из этого вытекает, что все частицы в поверхностном слое обладают большим запасом потенциальной энергии, чем внутренние частицы, и на поверхности твердого тела сосредоточивается избыток энергии по сравнению с энергией тех объемных частиц, которые образовали поверхностный слой. Этот избыток энергии поверхностного слоя, отнесенный к единице площади, называется удельной поверхностной энергией или просто поверхностной энергией» (с. 10).

Это объяснение не выдерживает критики с точки зрения молекулярной кинетики. Как могут частицы перемещаться или даже стремиться переместиться из глубины в поверхностный слой, если он зажат в жесткой кристаллической решетке, даже те, которые находятся во втором или третьем ряду частиц поверхностного слоя? Следует обратить внимание, на то что появление свободной поверхности в твердом теле связано обычно с возникновением трещин, которые разрывают глубинную массу вещества, благодаря чему частицы оказываются на поверхности. Но это не значит, что сами частицы совершают какую-то работу. Они как были, так и остались на своих местах в узлах кристаллической решетки, и в первое мгновение появления трещины никакой работы не производят. Такую работу произвели только внешние механические силы. Но это не имеет никакого отношения к работе «перемещения частиц твердого тела на поверхность», так как сами частицы остаются в кристаллической решетке. Частицы не в состоянии и втягиваться в глубь твердого вещества, поскольку это стремление сразу же вызывает равнозначное выталкивающее противодействие соседних частиц нижележащего слоя, так как сила действия равна силе противодействия. Исследователи не включают в представление о поверхностном натяжении и свободной энергии наличие в поверхностном слое того разуплотнения частиц, которое создается при их тепловом их движении. Считается, что оно способствует только снижению поверхностного натяжения, но не его образованию.

В этом, по моему мнению, заключается главная, можно сказать, фундаментальная ошибка в объяснении данного явления. Мною показано выше, что именно только тепловое движение молекул является первопричиной создания разуплотненного поверхностного слоя и связанного с этим поверхностного натяжения. Благодаря ему создаются условия для проявления стягивающих усилий в поверхностном слое жидкости ван-дер-ваальсовыми силами,

придавая ему свойства поверхностного натяжения. Никакого реального свойства молекул втягиваться внутрь веществ ван-дер-ваальсовыми силами нет, а есть только стремление уменьшить нарушенное тепловым движением разуплотнение поверхностного слоя путем притягивания молекул к его нижней границе.

Аналогичные рассуждения применимы к поверхности твердых веществ. Здесь атомы совершают колебательные флюктуационные отклонения в сторону от поверхности с амплитудой, значительно превышающей амплитуду их колебания внутри кристаллов. Своим появлением над поверхностью веществ в момент этих отклонений они формируют разуплотненный поверхностный слой на глубину нескольких атомных диаметров с увеличением расстояний между атомами. Здесь атомы слабее привязаны к узлам кристаллической решетки и находятся до некоторой степени в разуплотненном состоянии, что позволяет им более свободно двигаться. Ван-дер-ваальсовы силы более свободно проявляют здесь свое действие. Они стремятся стянуть молекулы вместе в тангенциальном направлении до тех расстояний, что были между ними в глубине вещества. Здесь, как и в жидкости, между атомами разуплотненного поверхностного слоя всегда существует свободное натяжение, стремящееся стянуть атомы друг с другом. Но если в жидкости это натяжение реализуется в виде стремления сократить поверхность с образованием сферических капель, то в твердом теле этому препятствуют механические силы жесткости кристаллической решетки. Поэтому оно, хотя и существует в слое, но никак не проявляется, и определить это натяжение в твердом теле можно только косвенными методами.

Перейдем к характеристике свободной поверхностной энергии веществ. Как уже отмечалось, в научных работах и учебниках говорится, что поверхностная энергия обусловлена работой, которую производят молекулы, подходя из глубины к поверхности и преодолевая притяжение всей глубинной массы молекул. Но как показано мной, никакой работы молекулы или атомы при подходе к поверхности произвести не могут, потому что в жидкостях они не испытывают никаких сил притяжения, препятствующих их подходу к поверхности, поскольку эти силы скомпенсированы силами соприкосновения, а в твердых телах еще и прочностью фиксации атомов в узлах кристаллической решетки. Тем не менее работу они действительно производят: когда они в процессе скачкообразного флюктуационного теплового движения оказываются над поверхностью плотной глубинной массы жидкости. Притяжение этой массы замедляет скорость скачков молекул над поверхностью,

стремясь вернуть их назад. В этом и заключается работа, производимая молекулами при формировании поверхностного слоя, что полностью согласуется с его термодинамикой. Значит в результате этой внутренней работы молекул (атомов) происходит накопление энергии в этом разуплотненном поверхностном слое, а не просто на поверхности вещества. Разуплотненный слой является, по существу, непосредственным носителем данной энергии. Здесь заключена избыточная энергия флюктуационных скачков молекул жидкости или колебательных отклонений атомов твердых веществ над поверхностью, происходящих в процессе их теплового движения. Только это тепловое движение частиц является источником свободной поверхностной энергии. Но в таком случае поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия — это совершенно разные понятия, обусловленные разными явлениями. Поверхностное натяжение — это предел стягивания молекул поверхностной пленки друг с другом, выше которого пленка разрывается и начинается формирование новых участков слоя. Свободная поверхностная энергия — это энергия, запасенная поверхностными частицами разуплотненного слоя в процессе их скачков или колебательных отклонений над поверхностью и совершения ими при этом работы против сил притяжения назад к поверхности. Оказывается, что и величина сил, создающих то и другое, совершенно разная.

Величина поверхностного натяжения известна. Это, например, сила растяжения сферической капли жидкости в уплощенную линзу. Величина силы, участвующей при накоплении свободной энергии в поверхностном слое, несравненно больше. Достаточно вспомнить пример с твердой плоскостью, которая появляется в самый начальный момент возникновения нового участка поверхностного слоя, о которую будут ударяться все скачущие над поверхностью частицы и создавать на нее давление равное суммарной силе всех ударов. Эта сила ударов наиболее высокоэнергичных молекул равна температурному расширению веществ, так как именно эти частицы и создают расширение в глубине веществ. Только здесь они проявляют свое действие над поверхностью. Поэтому свободная поверхностная энергия запасается с участием огромной силы, и, значит и проявляться она также будет с большой силой и энергией.

Следовательно, поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия — это не одно и то же, а совершенно разные явления, различающиеся по силе и механизму возникновения и проявления. Первое — следствие ван-дер-ваальсовых сил притя-

жения частиц поверхностной пленки друг к другу в латеральном направлении; а второе — результат тепловых скачков и повышенной амплитуды отклонения колебаний частиц над поверхностью веществ. Они различаются также и по времени проявления: сначала поверхностное натяжение способствует разрыву поверхностной пленки, а затем уже в образовавшиеся разрывы «устремляется» энергия тепловых скачков, часть которой запасается здесь в виде свободной энергии. Это также как открывается бутылка с шампанским: сначала откручивается проволока, препятствующая открытию пробки, а затем вылетает пробка и вместе с ней газированная жидкость. Первое усилие может быть совершенно незначительным, а второе — газированная струя может обладать большой силой. То есть, образно говоря, слабое усилие открытия пробки выпускает могучего джина.

Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия различаются также и зависимостью от температуры. При повышении температуры первое уменьшается, а вторая возрастает, так как увеличивается энергия кинетического движения частиц — энергия их скачков и величина амплитуды колебательного отклонения, а также общее количество высокоэнергичных частиц, обладающих избыточной энергией.

Различие этих двух величин показано выше в разделе 4.4. на примере простой механической модели.

Таким образом, свободная поверхностная энергия веществ — это энергия, запасаемая в разуплотненном поверхностном слое за счет работы, производимой атомами или молекулами при тепловых активированных скачках или флюктуационных колебательных отклонениях, т. е. силой Т-СРПС, против сил притяжения их вандер-ваальсовыми силами назад к поверхности.

Поверхностное натяжение также создается при участии активированных скачков частиц в поверхностном слое. Но непосредственное формирование его происходит не путем втягивания частиц вовнутрь веществ, как это считают, а за счет необходимости поддержания постоянной толщины и плотности этого слоя при увеличении его площади, что непосредственно выражается в виде притяжения молекул к нижней границе разуплотненного поверхностного слоя с плотной массой вещества.

6.3. Температурная составляющая СРПС и роль в формировании поверхностных свойств твердых веществ

6.3.1. Т-СРПС твердых веществ

Формирование поверхностного слоя веществ и создание так называемой свободной поверхностной энергии осуществляется в процессе тепловых движений частиц поверхности веществ, которые, преодолевая ван-дер-ваальсово притяжение, за счет флуктуаций кратковременно подпрыгивают над поверхностью, участвуя этим в формировании разуплотненного поверхностного слоя. Образование такого слоя осуществляется с суммарной силой ударов скачущих или отклоняющихся при колебаниях частиц о воображаемую плоскость, параллельную поверхности. Общая сила этих ударов соответствует силе температурного расширения веществ, так как скачущие частицы, обладающие максимальной кинетической энергией в глубине вещества, способны раздвигать его молекулы и создавать в нем «прострелы» или «пенистые буруны». Это подтверждается и тем, что при формировании поверхностного слоя происходит изменение температуры: при его появлении температура снижается, при исчезновении — возрастает.

На основании этого мной выдвинуто представление о температурной составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя веществ — Т-СРПС, которая участвует в создании свободной поверхностной энергии, т. е. в ее запасании в поверхностном слое. Его можно сформулировать так:

Т-СРПС — это давление, создаваемое суммарной силой ударов частиц (атомов, молекул, ионов) о воображаемую параллельную поверхности плоскость, осуществляемых в результате теплового движения этих частиц в форме скачков или высокоамплитудных колебательных отклонений в сторону от поверхности веществ.

Если сравнивать это явление с дроссельным эффектом Джоуля — Томсона, то Т-СРПС — это аналог давления расширяющегося более плотного газа в менее плотном, только здесь давление создается молекулярно-кинетическими тепловыми колебаниями атомов в сторону от поверхности в момент возникновения последней, например, при образовании трещины.

Сила разуплотнения поверхностного слоя имеет еще осмотическую составляющую — О-СРПС, которую проявляют растворенные вещества в жидкостях, например, в виде осмоса. Представление об осмотической составляющей изложены выше для жидкостей. Вероятно, осмотическая составляющая СРПС может в какой-

то форме проявляться и в твердых веществах при диффузии внутри них компонентов-примесей. Этот вопрос требует специального изучения. Здесь он не рассматривается.

Т-СРПС в твердых веществах создает и поддерживает разуплотненный поверхностный слой, обладающий особыми свойствами, которые широко проявляются в природных процессах и в технике, что и определяет большую роль Т-СРПС. Но ее собственное действие в период возникновения как силы в природе непосредственно проявляется, по существу, только в единичных случаях, например, при механическом разрушении твердых веществ.

Значит, Т-СРПС создает особую форму энергизированного вещества, которое внезапно появляется при открытии «дросселя», т. е. разрыве поверхности при появлении трещины, и так же внезапно может исчезать, словно аннигилировать при закрытии этого «дросселя» или плотном сжатии двух соприкасающихся поверхностей твердых веществ. Его появление сопровождается поглощением тепла, а исчезновение — выделением тепла. Это вещество называют «поверхностная фаза» (Пека, 1984), «промежуточная фаза» (Джейкок и др., 1984), «кромка» (Вудраф и др., 1989), «третье тело» (Крагельский и др., 1973). По моему мнению, его можно назвать **«поверхностной разуплотненной фазой»**. Следовательно, в природе существуют жидкие, твердые, газообразные вещества и поверхностная разуплотненная фаза этих веществ, которая обладает особыми свойствами, не похожими на свойства самих веществ. Эта фаза существует даже на границе газообразных веществ, хотя они и не являются конденсированными.

6.3.2. Механизм разрушения твердых веществ вдоль трещин

Появление трещин в твердом теле инициируется каким-либо механическим внешним воздействием — ударом, сжатием, растяжением. При этом происходит разрыв соединений между атомами вдоль какой-либо плоскости. До этого атомы были прочно соединены ван-дер-ваальсовыми силами и, несмотря на тепловое движение, отталкивающее их друг от друга, удерживались в узлах кристаллической решетки. Но как только расстояния между атомами увеличивается, молекулярно-кинетические силы как бы разрывают капкан притяжения этих ван-дер-ваальсовых сил и начинают действовать свободно со стороны разуплотняющихся поверхностей. Амплитуды колебания атомов в сторону от каждой поверхности, т. е. навстречу друг другу, увеличиваются, и атомы соударя-

ются друг с другом. Они соударялись до этого и в глубине вещества, но там не было какого-либо определенного направления в пространстве, где соударения могли бы быть ориентированы. Кроме того, вследствие близости атомов там было сильно ван-дер-ваальсово притяжение, не позволяющее атомам отделяться друг от друга в процессе отталкивания.

На поверхности действие ван-дер-ваальсовых сил в зоне трещины ослабевает, так как в амплитуде колебаний атомов появляется асимметрия — более сильное отклонение навстречу друг другу и перпендикулярно стенкам новообразующейся трещины. Это должно приводить к появлению силы раздвигания стенок в новообразующейся трещине, так как интервал действия молекулярно-кинетического отталкивания больше интервала максимального действия ван-дер-ваальсовых притягивающих сил. Вот в этом интервале и должно действовать отталкивание стенок трещины друг от друга. Это есть действие Т-СРПС. За пределами этого интервала при дальнейшем раскрытии трещины это действие исчезает.

В твердом теле стенки возникающей трещины с силой раздвигаются и этим инициируют процесс дальнейшего продвижения трещины в глубь вещества. Затем это повторяется в новых ее участках и так создается самоорганизующийся процесс разрушения вещества вдоль трещины.

Такой процесс наиболее четко проявляется в хрупких веществах типа стекла, когда достаточно небольшого удара, чтобы все стекло по сети трещин раскололось на многочисленные обломки. Это обусловлено тем, что в них благодаря высокой механической прочности на изгиб, могут образовываться только достаточно длинные трещины со сближенными стенками; создается большая площадь действия отталкивающих сил, и поэтому их действие осуществляется эффективно, проявляясь в мгновенном раскалывании стекла (рис. 41)

Существование высоких механических напряжений вблизи вершины углов клинообразных трещин и царапин экспериментально подтверждено Армбрустером (см. Ахматов, 1963) на стеклянных моделях поляризационно-оптическим методом (рис. 42).

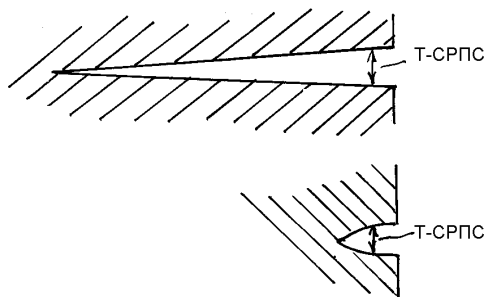


Рис. 41. Схема образования трещин в хрупком твердом теле типа стекла (вверху) и в относительно пластичном теле (внизу). Стрелками показано действие Т-СРПС, раздвигающей стенки трещин. В пластичном теле часть ее расходуется на деформации стенок, вдавливая их, а в хрупком теле вся сила Т-СРПС расходуется на раздвигание стенок трещины в ее острие

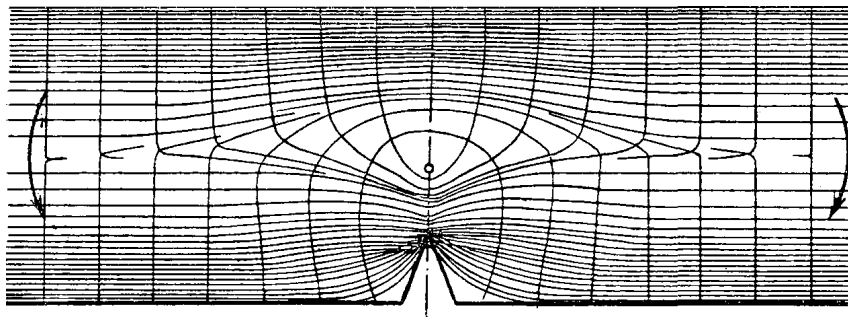


Рис. 42. Распределение главных нормальных напряжений в стекле, полученных поляризационно-оптическим методом при наличии клиновидного надреза

В менее твердых и более пластичных телах способны образоваться только короткие трещины, так как благодаря возможности пластических деформаций стенки трещин под действием Т-СРПС как бы вдавливаются внутрь вещества вблизи острия, и на это расходуется часть энергии этой силы. За счет этого уменьшается усилие по дальнейшему углублению трещины, и поэтому в более пластичных телах трещины образуются с большим трудом.

В хрупких телах по мере удлинения трещин увеличивается угол их раскрытия, и, следовательно, сокращается площадь стенок в острие трещин, где действует усилие Т-СРПС. Поэтому чем больше трещина раскрывается, тем слабее действие Т-СРПС по

раздвиганию стенок пока оно не исчезнет совсем при определенном угле раскрытия, сохраняя только признаки напряжения.

Следует отметить, что когда попадает вода в эти саморазвивающиеся трещины, то она, как показано выше, создает дополнительное саморазвивающееся усилие по раздвиганию стенок трещин. Это действие проявляется одинаково в хрупких и пластичных твердых веществах, а поверхностно-активные вещества еще более его ускоряют (эффект Ребиндера).

В целом Т-СРПС способствует механическому разрушению всех твердых тел, благодаря возникновению молекулярно-кинетических сил отталкивания между стенками новообразующихся трещин. По существу, именно благодаря этому действию Т-СРПС распадаются твердые тела при механическом воздействии на них не сразу на мельчайшие составные части вплоть до атомов, но сначала образуются ослабленные участки в виде трещин, которые затем саморазвиваясь, дробят вещество на все более и более мелкие обломки. Значит, сами трещины — это прямое следствие действия Т-СРПС и такая форма разрушения вещества обусловлена именно ею.

6.3.3. Испарение

Испаряются как твердые, так и жидкие вещества, но более сильно это проявляется в последних. Один из первых механизм испарения жидкостей изложил Р. Клаузиус (1937). Он полагал, что в процессе скачкообразных движений молекул скорости их перескоков из одного положения равновесия в другое « в очень широких пределах отклоняются в обе стороны от средних их значений » (с. 50). Поэтому, с его точки зрения, наиболее энергичные молекулы преодолевают силу притяжения молекул и выскакивают над ее поверхностью, испаряясь в газообразную среду. Эти представления сейчас являются общепризнанными.

По существу, из одного этого можно вывести понятие о разуплотнении поверхностного слоя и силе его разуплотнения. Наиболее энергичные молекулы, выскакивая над поверхностью, частично испаряются, а частично возвращаются назад в жидкость, не в силах преодолеть ван-дер-ваальсово притяжение. Следовательно, своим присутствием здесь они уже создают разуплотненный слой со скачущими молекулами. Сила, создаваемая при образовании этого слоя, равна суммарной силе ударов скачущих молекул о воображаемую плоскость параллельную поверхности.

Существование разуплотненного слоя очень важно для механизма испарения: он как бы подготавливает жидкое вещество для

такого процесса. По-существу, это промежуточная фаза между жидкой и газообразной фазой, внешняя ее часть уже почти является газом. В чем же заключается значение этого переходного слоя?

Представим себе, что такого слоя на границе жидкости с газом нет. Здесь возможны два варианта. Первый — скачущие молекулы выскакивают над поверхностью и испаряются. Но в таком случае, процесс испарения шел бы без ограничения быстро. Все — и высокоэнергичные, и малоэнергичные — молекулы сразу же удалялись бы с поверхности жидкости, и испарение было бы, по существу мгновенно. Но поверхностный слой притягивает большую часть молекул назад в жидкость и удерживает их от испарения, регулируя этот процесс в определенных пределах. При повышении температуры энергия скачков молекул повышается и поэтому более значительная часть их испаряется, а при понижении — наоборот, притягивается обратно. Не будь разуплотненного слоя, не было бы подобного температурного регулятора, так как все молекулы с повышенной энергией покинули бы жидкость и перешли в газовую среду независимо от энергии их скачков. Даже понижение температуры не удержало бы их от мгновенного испарения.

Второй вариант — молекулы вообще не появляются над поверхностью в процессе скачков, например, в результате сверхсильного их притяжения внутрь вещества. Тогда ни испарение, ни вообще переход жидкостей в газообразное состояние стали бы невозможны в принципе, так как все молекулы в процессе тепловых движений независимо от температуры удерживались бы внутри вещества.

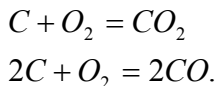
Регулирующая роль разуплотненного поверхностного слоя проявляется также при внешнем воздействии на жидкость, например дуновении ветра. Слабого движения воздуха достаточно, чтобы поверхностные близкие к газообразным части разуплотненного слоя были сдуты с него и испарились, а на их место, чтобы дорастить слой до прежней толщины, подошли новые порции молекул. При этом происходит охлаждение слоя. Значит, даже слабое движение воздуха приводит в действие мощный механизм отрыва от поверхности молекул, прочно связанных друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами. Этим мощным механизмом является Т-СРПС, которая и отрывает молекулы от поверхности, но в то же время ван-дер-ваальсовы силы держат их как бы на привязи возле нее, не позволяя им всем удаляться. Если бы разуплотненного слоя не существовало, то при любой скорости ветра молекулы от-

рывались бы от поверхности всегда в одинаковом количестве: сколько выскочило бы, столько и удалилось бы, поскольку ветер не может выдуть молекулы из глубины вещества, а из поверхностного разуплотненного слоя сделать это очень легко. Значит, поверхностный разуплотненный слой — очень чуткий регулятор процесса испарения.

В твердых веществах испарение проявляется более слабо, чем в жидкостях. Но можно полагать, что механизм этого процесса такой же, как и в жидкостях. Т-СРПС также, создавая разуплотненный поверхностный слой, готовит его для более легкого и чуткого к внешним воздействиям процесса испарения, что особенно эффективно проявляется в процессах горения и растворения.

6.3.4. Гетерогенное горение

Обычно под гетерогенным горением понимают быстрый физико-химический окислительно-восстановительный процесс в жидких и твердых веществах с выделением большого количества тепла в виде огня. Для энергетических целей наиболее часто используются реакции окисления органической массы природных топлив — угля, дров, нефтепродуктов — кислородом воздуха. Типичны здесь реакции окисления углерода — главного компонента всех топлив кислородом:



Это экзотермические реакции, сопровождающиеся образованием более тяжелых молекул из более легких. В процессе горения, как и в других химических реакциях, существуют, как показано выше, три этапа: 1) создание молекулярного контакта между горючим и кислородом воздуха; 2) взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции; 3) поведение новообразованных более тяжелых молекул в новых аномальных для них условиях, когда их скорости и энергии движения оказываются больше, чем для нормального газа при тех же температурах, что фиксируется повышением температуры.

Причиной высокой температуры при горении является очень высокая скорость соединения легких молекул в более тяжелые; чем она выше, тем выше температура. В частности, коррозия металлов — тоже экзотермический процесс окисления, но скорость

его так медленна, что за это время происходит быстрый теплообмен с окружающей средой, так что в целом реакция идет в изотермическом режиме. Другой пример: каменный уголь на складах хранящийся при низких температурах, подвергается медленному окислению с поверхности кислородом и не нагревается. Но если его теплообмен с окружающей средой в случае его уплотнения нарушается, то начинается его самовозгорание — частый случай на складах или угольных терриконах.

Исследователи выделяют газофазный и твердофазный механизмы воспламенения (Смирнов и др., 1992; Померанцев и др., 1973; Яворский, 1973). Газофазный механизм соответствует горению жидких нефтепродуктов, имеющих ярко выраженную температуру газификации. За счет энергии источника тепла происходит прогрев вещества до этой температуры, и с этого момента, вещество газифицируется и основная реакция, приводящая к воспламенению, протекает в газовой фазе на некотором расстоянии от поверхности. Необходимым условием воспламенения является создание в конденсированной фазе прогретого слоя, глубина которого должна быть такой, чтобы обеспечить необходимый критический градиент температуры у поверхности.

Твердофазный механизм проявляется в твердых топливах — угле, древесине, где ведущую роль играет реакция на поверхности конденсированной фазы. При этом вещество в течение значительного времени после приложения теплового потока ведет себя как инертная масса; температура поверхности медленно повышается, и при некотором ее значении начинает появляться реакция в конденсированной фазе. Температура резко возрастает и вещество воспламеняется. Далее возникает самоподдерживающийся режим горения: пламя нагревает поверхностный слой вещества, создавая в нем достаточно высокую температуру для реакций окисления, а последние в свою очередь способствуют созданию пламени.

Возникает вопрос, какое же отношение имеют к процессу горения Т-СРПС и созданный ею разуплотненный поверхностный слой? По моему мнению, самое прямое. Горение осуществляется в основном, когда газообразный кислород воздуха соприкасается с газообразной фазой топлива, которая образовалась в процессе высокотемпературного его нагрева. Это происходит и в твердых топливах непосредственно на поверхности, где они также переводятся в газообразное состояние за счет высокой температуры. Как показано выше, разуплотненный поверхностный слой — чуткий регулятор и индикатор теплового состояния вещества. Любое повышение температуры проявляется в увеличении толщины слоя и

его, можно сказать, газифицированности, вплоть до критических температур, когда все вещество способно мгновенно испариться. Если бы такого слоя не было, то или все вещество сразу испарилось или, наоборот, совершенно не могло бы испаряться. Значит, не было бы и никакого горения.

Поверхностный слой можно сравнить с тлеющим угольком. Достаточно его раздуть, как загорается пламя. Но этот уголек все время тлеет за счет присутствия в нем свободной поверхностной энергии, созданной действием Т-СРПС. За счет реакции окисления на поверхности топлива свободная энергия взрывообразно возрастает, проявляясь визуально в виде огня.

Для более ясного понимания механизма горения следует обратить внимание на так называемое поверхностное беспламенное горение (Равич, 1946). Еще в 1817 г. Г. Дэви, проводя опыты с изобретенной им безопасной лампой для углекопов и изучая горение нагретого метана, поместил в лампу платиновую проволоку. Он заметил, что эта проволока оставалась раскаленной и продолжала светиться после того, как лампа потухла. Он начал изучать поведение нагретой платиновой проволоки в парах других горючих жидкостей. Особенно успешно прошли опыты с эфиром и спиртом. Для того чтобы вызвать накал платиновой проволоки, достаточно поддерживать предварительно нагретую платиновую спираль над стаканчиком с несколькими каплями эфира или спирта. Дэви ввел платиновую спираль в свою известную безопасную лампу. В случае повышенного содержания метана в атмосфере рудников лампа гаснет, а платиновая спираль продолжает светиться даже при малом содержании кислорода в воздухе, позволяя шахтерам найти выход.

В данном случае платиновая спираль, являющаяся сильным катализатором химических реакций, приводит поверхностный слой в раскаленное состояние, и он тлеет как раскаленный уголь при подходе к поверхности паров горючих веществ. Значит, стоит добавить в поверхностный слой с высокой энергией еще энергии химических реакций, как он из источника скрытой энергии переходит в раскаленное состояние, т. е. в источник визуально видимой энергии.

Здесь я хочу отметить, что с точки зрения современных существующих представлений о теории гетерогенного горения этот процесс не может практически осуществляться. Почему я делаю такое парадоксальное заявление? Обратим внимание на механизм горения. Когда спичкой поджигают древесину, то вблизи ее поверхности повышается температура и за счет этого резко ускоря-

ются экзогенные химические реакции окисления топлива кислородом, невозможные при низких температурах. Под влиянием высокой температуры начинается загорание первого поверхностного слоя древесины и его испарение. В результате этого на поверхности обнажается второй слой. Значит, появляясь на поверхности, он разуплотняется и, как это хорошо известно, его температура резко понижается. Следовательно, эта холодная прослойка должна сразу же отсечь зону начинающегося горения от основной массы древесины и огонь должен быстро погаснуть. Но огонь не гаснет, а начинает самопроизвольно прогрессировать. Почему?

Для объяснения этого я выдвигаю принципиально новую идею в теории горения. При высоких температурах начавшейся химической реакции окисления топлива формирование разуплотнения поверхностного слоя переходит из дроссельного режима температур ниже температуры инверсии в режим выше температур инверсии, когда происходит не охлаждение а нагревание поверхностного слоя в соответствии с эффектом Джоуля - Томсона. Как уже показано, при работе дроссельного эффекта в режиме ниже температуры инверсии процесс идет при наличии градиента давления или плотности молекул после их выхода из дросселя. Точно такой же градиент образуется при разуплотнении поверхностного слоя в момент его образования при невысоких температурах. Поэтому он также охлаждается. Но при температуре выше температуры инверсии такой градиент из-за высокой скорости молекул исчезает, и дроссельный эффект осуществляется с повышением температуры. Такое же явление можно ожидать при высоких температурах в момент формирования поверхностного слоя, когда молекулы с большой скоростью проскакивают поверхностный слой и испаряются, не создавая градиента концентрации, а сразу переходя в газовую фазу равномерной плотности. Поэтому поверхностный слой начинает работать в режиме дроссельного эффекта при температуре выше температуры инверсии, т.е. нагревать поверхностный слой. В этом случае новоформирующиеся поверхностные слои не препятствуют горению, а, наоборот поддерживают его, способствуя созданию саморазвивающегося процесса и дополнительно принося энергию в процесс горения. Значит в самом механизме формирования поверхностного слоя заключен дополнительный источник энергии горения, благодаря которому оно и поддерживается. Источником такой энергии является Т-СРПС, без которой горение невозможно.

6.3.5. Трение твердых тел

До начала XX века в науке господствовала так называемая механическая теория трения, объясняющая трение как результат взаимного зацепления неровностей, имеющих на соприкасающихся поверхностях (Крагельский, 1968). Еще Леонардо да Винчи писал, что тела с более гладкой поверхностью имеют меньшее трение. Лейбниц указывал, что с увеличением гладкости поверхностное трение уменьшается. К началу XX века в технике получили широкое применение очень гладкие поверхности. Против ожидания оказалось, что сила трения при скольжении таких поверхностей очень велика. Например, трение идеально отполированных поверхностей мерительных плиток очень велико, хотя сближению гладких поверхностей не мешают выступы, имеющиеся обычно на шероховатых поверхностях. Марго в 1894 г. констатировал странное прилипание алюминия к тщательно очищенной стеклянной поверхности. В 1914 г. в работе Гарди упоминается о том, что при улучшении качества полировки чистых стеклянных поверхностей коэффициент трения возрастает. В 1925 г. Фихтер, определяя коэффициент трения для различных обработанных и тщательно очищенных поверхностей металлов, обнаружил, что при увеличении гладкости коэффициент трения сначала падает, а затем для очень гладких поверхностей резко возрастает.

Эти наблюдения привели к разработке молекулярной теории трения, которая объясняла его силами молекулярного сцепления соприкасающихся поверхностей. Поэтому в последующие годы трение рассматривалось как имеющее молекулярно-механическую природу (Крагельский и др., 1977)

Одним из первых российских ученых, более углубленно работавших молекулярную теорию трения, был Б. В. Дерягин (1934, 1963). Он сводил трение к «той молекулярной шероховатости, которая является неизбежным следствием атомного строения тел». Он «пренебрегал изменением расположения молекул вследствие теплового расширения и считал размах теплового колебания малым по сравнению с межатомными расстояниями» (с. 145). «Истинный коэффициент трения зависит от молекулярно-атомной шероховатости» (с. 146) «Соприкасающиеся при скольжении поверхности вследствие атомной структуры будут вести себя как две шероховатые плоскости, выступы которых соответствуют расположенным на поверхности атомам. Следовательно, центр тяжести верхней половины кристалла должен, при скольжении этой половины по нижней, описывать волнообразную кривую» (с. 147). Объясняя образование тепла при трении, он отмечал, что « явления

развития тепла при деформациях твердых тел могут излагаться и объясняться на базе представления о релаксации, т. е. рассасывании внутренних напряжений и упругом последствии, что уже выходит за рамки настоящей книги» (с. 19). В этом вопросе он просто ссылается на общие представления Ф. Энгельса: «трение и удар являются формами превращения кинетической энергии в молекулярную энергию, в теплоту». Ничего о механизме перехода от механической энергии в тепловую он больше нигде не упоминал.

Следует отметить, что причина возникновения тепла при трении — это главный вопрос, который помогает понять молекулярную природу трения. Оказалось, что именно этому вопросу многие исследователи, как и Б. В. Дерягин, обычно уделяют меньше всего внимания. Для примера я приведу несколько цитат из других обобщающих работ наиболее крупных специалистов по трению, удару и поверхностям твердых тел.

«Природа возникновения теплоты при шлифовании заключается в том, что выступы шлифуемой поверхности зацепляются за выступы абразивных зерен и упруго деформируются. При срыве этих зацеплений выступы начинают колебаться, и запасенная в них энергия упругой деформации переходит в теплоту. Если при шлифовании возникают пластические деформации, то на это также затрачивается энергия, большая часть которой переходит в теплоту» (Кузнецов, 1954, с. 101).

«Во многих случаях соударения относительная скорость удара настолько велика, что все поперечные сечения одного и обоих сталкивающихся тел будут получать конечные остаточные деформации значительной величины. Подобные необратимые явления обуславливаются превращением кинетической энергии в остаточные искажения структуры материала и затем рассеиванием этой энергии в форме тепла» (Гольдсмит, 1965, с. 198).

«При относительном скольжении двух тел, вследствие деформации материала, участвующего в образовании и разрушении фрикционных связей, в поверхностном слое образуется тепло. Повышение при этом температуры может привести к местному размягчению и расплавлению материала» (Крагельский, 1968, с. 141).

«При соединении двух поверхностей в точках реального контакта существенная доля поверхностной энергии, высвобождается в виде тепла» (Крагельский и др. 1977, с. 12).

«Величина свободной поверхностной энергии металла на границе с воздухом составляет 10^{-4} Дж/см². При возникновении контактной поверхности энергия на этой новой границе резко падает до 10^{-5} – 10^{-6} Дж/см². Таким образом, тепловой эффект обра-

зования металлического контакта весьма значителен и на порядок превосходит теплоту плавления металла» (Шпеньков, 1991, с. 106).

Практически это вся информация о причине возникновения тепла при трении, которую мне удалось найти в цитируемых работах. В ряде других обобщающих монографий, например, А. С. Ахматова (1963), или В. П. Алехина (1983) об этом вообще не упоминается.

Следовательно, сейчас очевидно и общепризнанно только то, что теплота при трении и ударе возникает при неупругих, преимущественно пластических деформациях твердых тел, которые забирают часть кинетической энергии, преобразуя ее в теплоту. Однако каков молекулярно-кинетический механизм этого преобразования остается непонятным. Приводятся только термодинамические сведения о том, что этот механизм связан с уменьшением свободной поверхностной энергии при контактировании двух поверхностей, но неясно, как конкретно происходит преобразование поверхностной энергии в молекулярно-кинетическую тепловую энергию.

Я попытаюсь ответить на этот вопрос, основываясь на о разуплотненном поверхностном слое и температурной составляющей силы его разуплотнения — Т-СРПС.

В случае совершенно упругого удара двух шариков мгновенно происходит их деформация и появляются микротрещины, при возникновении которых поверхностные слои противоположных стенок трещин разуплотняются и расширяются, что сопровождается их охлаждением. После упругого отскока шариков друг от друга все микротрещины снова полностью обратимо смыкают свои стенки, восстанавливая целостность вещества. Поэтому разуплотненный слой уменьшается и исчезает, т. е. сжимается, и при этом соответственно его температура повышается на ту же величину, на которую до этого она понижалась. Следовательно, никакой убыли или прибыли энергии здесь при деформациях не происходит, а учитывая что процесс удара практически мгновенный, то и охлаждение и нагревание поверхностных слоев микротрещин практически невозможно заметить.

Совсем другой процесс происходит при пластических деформациях или трении одной поверхности о другую. Пластические деформации вызваны трансляционным скольжением веществ вдоль серии сближенных субпараллельных ультратонких трещин (Алехин, 1983). По моему мнению, образованию таких трещин, как отмечалось выше, способствует действие Т-СРПС. В тот момент,

когда сдвиговые деформации в веществе достигнут предела прочности материала, в нем возникнут микроразрывы, которые затем под действием Т-СРПС будут самопроизвольно расширяться и удлиняться, оформляясь в виде протяженных субпараллельных трещин — плоскостей трансляции. Т-СРПС создает и поддерживает эти плоскости трансляции в подвижном состоянии. Вдоль них происходят сдвиговые смещения вещества, осуществляя таким образом пластическую деформацию. Как же при этом возникает теплота?

Вдоль плоскости трансляции существуют две обращенные друг к другу поверхности разрыва твердого вещества. На каждой имеется разуплотненный поверхностный слой, где атомы отклоняются от каждой поверхности навстречу друг другу в процессе тепловых флюктуационных колебаний. Причем на близких расстояниях между поверхностями разрыва наиболее сильно отклоняющиеся атомы могут сталкиваться с отклоняющимися атомами противоположной стенки или даже отклоняться в глубь поверхностного слоя противоположного контакта, т. е. до некоторой степени перемешиваться друг с другом. Если будет происходить продольное скольжение двух поверхностей, то атомы, отклоняющиеся от одной стенки, будут при этом соударяться с такими же атомами другой стенки в тангенциальном (латеральном) направлении, причем тем чаще, чем быстрее будет происходить скольжение поверхности в этом направлении. Значит, в соударениях атомов между собой при скольжении двух поверхностей появляется еще одна составляющая — тангенциальная. Но эти тангенциальные соударения не изменяют сколько-нибудь существенно скорость движения самих атомов, чтобы этим самым изменить здесь температуру. Например, ветер не способен повысить температуру воздуха, так как его скорость несопоставима мала сравнительно со скоростью движения молекул и поэтому он не в состоянии увеличить ее. Но при взаимном скольжении двух поверхностей огромное значение приобретает другой фактор — количество соударений. В верхних частях поверхностного слоя количество этих тангенциальных соударений возрастает при сближении поверхностей и при увеличении скорости их взаимного скольжения. Возрастание это огромно даже при небольших скоростях скольжения, так как расстояние между атомами очень мало. Например, если на каждом сантиметре скользящих поверхностей имеется 10^5 атомов, при скорости 1 см/с каждый из них соударится с соседними атомами 10^5 раз. Значит, количество соударений составит 10^{10} раз в секунду. Это число несоизмеримо больше скорости скольжения плоскостей и

оно может существенно возрастать даже при небольшом увеличении скорости этого скольжения.

В связи с этим количество соударений атомов во внешних соприкасающихся частях их поверхностных слоев увеличивается. Это в свою очередь создает эффект повышения плотности веществ. Это также, как показано выше на примере газов у твердых стенок, количество соударений является решающим фактором их плотности. Значит, в связи с возникновением эффекта повышенной плотности внешние части поверхностного слоя должны отодвигаться назад ближе к контакту соответствующей поверхности, с тем чтобы снизить эту плотность. Это отодвигание и стремление возвратиться назад соответствует сжатию поверхностных слоев и значит должно сопровождаться повышением их температуры. Чем быстрее скольжение поверхностей друг относительно друга и чем сильнее они прижимаются между собой, тем сильнее сжатие поверхностных слоев и выше температура их нагрева.

Образно можно сказать, что тангенциальное сдвигание поверхностей вдоль плоскости трансляции при пластических деформациях способствует как бы вдавливанию атомов их поверхностных слоев к поверхности веществ и уплотнению поверхностного слоя. Это вдавливание осуществляется за счет более частого тангенциального соударения атомов, отклоняющихся с противоположных стенок трещины, в процессе продольного скольжения.

Здесь следует подчеркнуть, что я выдвигаю новое представление о том, что не поверхности атомов трутся друг о друга и создают трение, как это говорил Б. В. Дерягин (1963), а трение создается в процессе колебательного отклонения атомов от узлов кристаллической решетки и соударения этих атомов в процессе этого отклонения, можно сказать «в полете».

В связи с этим необходимо пояснить, как собственно происходит трение и чем обусловлена его сила.

В поверхностном слое атомы в процессе тепловых колебаний отклоняются от узлов кристаллической решетки, и затем они опять возвращаются назад, сохраняя целостность структуры вещества. Значит каждый атом силами тяготения как бы привязан к узлам решетки, и в то же время обладает некоторой возможностью совершать флюктуационные колебания боковые в сторону от поверхности. Но благодаря такой своей привязанности атом не может свободно переместиться в соседний узел. Колебательные отклонения атома от поверхности вещества можно рассматривать как в некотором роде шипы или ворсинки шубы, которые периодически появляются и исчезают, но всегда существуют, пока существ-

вует тепловое движение атомов (рис. 43). Эти «шпики» зацепляются друг за друга и до определенной степени сопротивляются их изгибу и излому, если две соприкасающиеся поверхности скользят относительно друг друга. Сила трения в этом случае зависит от количества «шпиков», т. е. количества атомов на единицу площади, и от прочности этих «шпиков» на изгиб и излом. Следовательно, сила трения связана не с зацеплением поверхностей атомов друг о друга в узлах решетки, а с зацеплением друг о друга этих «шпиков», и чем сильнее относительная скорость скольжения трущихся поверхностей и сила прижимания их друг к другу, тем сильнее отклоняются «шпики» от нормали и тем они ближе к своим поверхностям и, значит, тем больше уплотнение поверхностного слоя и соответственно выше температура его нагревания.

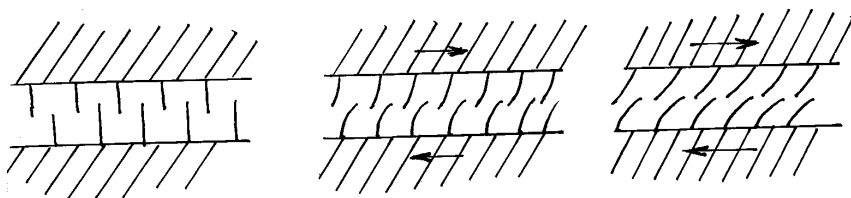


Рис. 43. Схема возникновения механизма трения и тепла между двумя соприкасающимися поверхностями твердых тел. Соприкосновение происходит между атомами в процессе их флюктуационных колебаний и высокоамплитудных отклонений от поверхности тел, которые образуют некоторое подобие «шпиков», зацепляющихся между собой в процессе продольного скольжения тел. Видно, что чем больше скорость относительного скольжения, тем сильнее отклонение «шпиков» и прижимание их к поверхности, а значит, выше температура в зоне трения

6.3.6. Плавление, спекание и геокриологические процессы

В 1910 г. Линдеман высказал идею, что кристалл плавится, когда величина среднего квадратичного отклонения атомов, обусловленного тепловыми колебаниями, составляет значительную часть (около 25 %) от постоянной решетки, т. е. от среднего расстояния атомов в узлах решетки (см. Зенгуил, 1990). Это так называемый критерий Линдемана. В настоящее время установлено, что на поверхности кристаллических веществ средние квадратичные отклонения в 2–8 раз больше, чем в глубине веществ. Поэтому поверхности кристаллов при более низких температурах плавятся раньше, чем глубинная масса вещества, что объясняется влияни-

ем повышения амплитуды колебания поверхностных атомов, разупорядочивающей структуру вещества, т. е. приводят его в состояние, близкое к жидкости (Зенгуил, 1990; Нестеренко и др., 1990; Васильев, 1988; Киселев и др., 1999; Праттон, 2000; Воронов, 2002). Это наглядно можно видеть на примере траектории движения поверхностных частиц, построенной на основе моделирования методом молекулярной динамики (рис. 44). Плавление кристалла начинается с самого поверхностного слоя атомов. Затем фронт плавления распространяется вглубь, причем температура плавления с каждым слоем возрастает до тех пор пока не достигнет объемной температуры плавления и весь кристалл скачком перейдет в жидкое состояние.

Значит, поверхностный слой, по существу, находится в состоянии близком к расплавленному, даже при довольно низких температурах. Достаточно несколько повысить его температуру, как он еще до начала общего расплавления вещества будет существовать в состоянии, близком к жидкому, или являться настоящим расплавом.

На этом принципе основан известный процесс спекания порошков, обжига кирпичей, образования из снега фирнового льда и т. д., когда при нагреве еще до температуры плавления частиц их поверхностные слои переходят в расплавленное состояние и, соприкасаясь расплавленными поверхностями, сливаются в месте контактов и после остывания оказываются прочно соединенными в твердую сцементированную массу.

Следовательно, Т-СРПС, создавая поверхностный разуплотненный слой, по существу, готовит его к переходу в расплавленное состояние. На создание слоя уже затрачена работа силы по преодолению ван-дер-ваальсового притяжения и накоплена избыточная энергия флуктуационных тепловых колебаний атомов — свободная поверхностная энергия, к которой достаточно добавить небольшую часть внешней тепловой энергии, как весь слой перейдет в расплавленное состояние ранее, подобно тому, что происходит при поверхностном беспламенном горении с участием катализаторов.

Пониженная температура плавления поверхности веществ имеет большое значение в геокриологии, т. е. науке о промерзании грунтов. Важную роль играет тот фактор, что на контакте со льдом и минеральными зернами грунтов вода не замерзает до температуры -78°C (Овчаренко, 1961), образуя здесь жидкоподвижную пленку даже при самых сильных морозах. Одним из наиболее существенных следствий этого процесса является возникновение

морозного пучения, которое заключается в том, что сквозь незамерзающую пленку вода подсасывается в зону морозного пучения и, замерзая здесь, с силой вспучивает все грунты и поднимает и разрушает расположенные на них здания и сооружения.

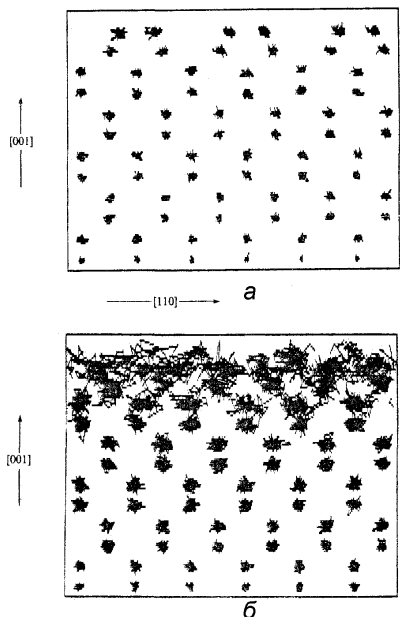


Рис. 44. Траектории частиц, полученные посредством моделирования методом молекулярной динамики, для поверхности кремния (100): а — вид сбоку при $T = 1003 \text{ }^\circ\text{K}$; б — вид сбоку при $T = 1683 \text{ }^\circ\text{K}$ (см. Зенгуил, 1990, с. 145)

Притягивание воды в зону морозного пучения объясняется адсорбционно-пленочным механизмом, согласно которому перемещение влаги к фронту промерзания происходит за счет частичного вымерзания связанной пленочной воды на минеральном скелете грунта, высвобождения части поверхностной энергии грунтовых частиц и подтягивания адсорбционными силами грунта дополнительного количества влаги (Основы геокриологии, 1999). Считается, что создаваемые при этом напряжения пучения вызваны увеличением объема кристаллизующегося льда и действием расширяющегося давления жидких пленок (Ершов, 1985, 1990; Дерягин и др., 1989). Пониженная температура замерзания пленочной воды объясняется взаимодействием воды с активными центрами твердого тела, вызывающими нарушение сетки водородных связей в воде (Квливидзе и др., 1988).

Основываясь на представлениях о Т-СРПС, механизм морозного пучения, по моему мнению, можно представить следующим

образом. В замерзающих водонасыщенных грунтах на поверхности льда в контакте с частицами грунта всегда существует тонкая незамерзающая поверхностная пленка воды. Когда температура понижается, лед наращивается и надвигается на непосредственно прилегающий к нему более плотный слой пленки (рис. 45), оставившаяся здесь, так как ему не хватает необходимой температуры, чтобы заморозить оставшуюся разуплотненную часть слоя.

При этом происходит увеличение всего объема пленки, так как плотность льда меньше плотности прилегающего слоя воды, т. е. он расширяется. Это создает давление на грунт и раздвигание его с силой расширения кристаллического льда. Но при этом поверхностная пленка не выдавливается из зазора между льдом и грунтом, потому что замерзание происходит на коротком расстоянии и поэтому, почти мгновенно, в то время как пленка, обладая очень большой инертной массой в продольном направлении, сложной конфигурацией и относительно повышенной вязкостью, просто не в состоянии за это же время перейти в подвижное состояние.

В ходе замерзания внутреннего (со стороны льда) более плотного слоя водной пленки концентрация молекул воды в целом в пленке уменьшается, так как не замерзшим остался только самый внешний наиболее сильно разуплотненный слой с низкой концентрацией в нем молекул. Поэтому сюда вдоль пленки по закону сообщающихся сосудов начинается «подсасывание» и медленное продвижение более плотной водной массы из соседних незамерзших участков грунта. Эта масса, попадая в узкую щель между льдом и грунтом, увеличивает концентрацию молекул и затем за счет действия Т-СРПС с силой температурного расширения отодвигает грунт от новообразованного льда, приводя таким образом водную пленку в состояние прежней толщины и концентрации. Затем все повторяется сначала, создавая рост линз льда и раздвигание ими грунтов. При этом Т-СРПС действует гораздо быстрее на расширение пленки поперек, прежде чем большая инертная масса последней способна перейти в подвижное состояние в продольном направлении и выдавиться обратно.

Таким образом, на основе представления о Т-СРПС можно объяснить, каким образом в зоне морозного пучения грунтов, где создается огромное давление, поверхностная пленка не только не выдавливается, а, наоборот, всасывает в себя воду, действуя как своеобразный ледовый насос, забирающий воду из прилегающих еще не замерзших участков грунтов.

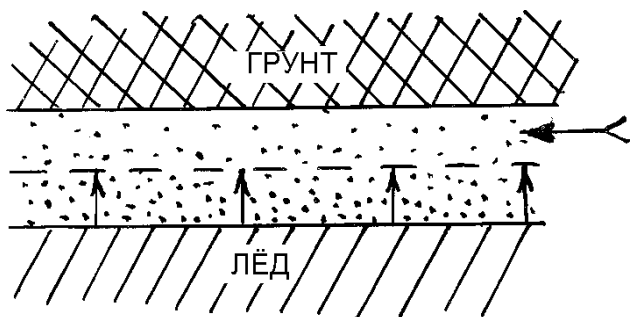


Рис. 45. Схема возникновения механизма морозного пучения в контакте льда с грунтом. Вертикальными стрелками показано надвигание замерзающего льда на поверхностную жидкую пленку, плотность которой в непосредственном контакте со льдом больше, чем самого льда, а во внешней части пленки плотность меньше. Горизонтальной стрелкой показано подсасывающее движение плотной воды во внешний слой жидкой пленки из соседних незамерзающих участков грунта

В соответствии с развиваемыми мной представлениями, процесс разуплотнения и разупорядочивания поверхностного слоя создается суммарным действием тепловых колебательных движений атомов на поверхности вещества — температурной составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя — Т-СРПС. Поэтому эта составляющая силы и является главной причиной создания пониженной температуры плавления поверхностного слоя и всех связанных с этим явлений.

6.3.7. Растворение

Растворение обычно осуществляется на контакте жидкостей с твердыми телами и сопровождается переходом атомов последних в состав жидкости. Причем непосредственно атомы отрываются от поверхностного разуплотненного слоя твердого вещества, т. е., по существу, от той среды, которая уже подготовлена для перехода в растворенное состояние. Важнейшее значение разуплотненного поверхностного слоя состоит именно в том, что атомы уже слабо притягиваются ван-дер-ваальсовыми силами к узлам кристаллической решетки, так как тепловые флюктуационные колебания отделяют их от этих узлов. Поэтому достаточно даже самого незначительного притяжения этих поверхностных атомов со стороны молекул жидкого растворителя, как атомы отрываются от поверхно-

стного слоя и переходят в раствор, а на смену им поверхностный слой твердого вещества отрывает новые атомы от своей массы, чтобы дополнить плотность разуплотненного слоя до нормального состояния. Таким образом, осуществляется саморазвивающаяся система процесса последовательного растворения твердого вещества до полного его исчезновения.

В процессе отрыва атомов из поверхностного слоя — диссоциации — происходит уменьшение его плотности, что сопровождается понижением температуры. Однако в последующем может происходить соединение атомов с молекулами растворителя в более крупные частицы с образованием сольватов, что сопровождается повышением температуры. Поэтому в целом экзо- или эндотермичность процесса растворения зависит от соотношения количества теплоты, поглощаемой при диссоциации атомов и выделяемой при их сольватации.

В случае контакта твердого вещества с жидкостью, но не с расплавом, а, например, с водой, имеются два поверхностных разуплотненных слоя — на контакте с твердым веществом и на контакте с водой (рис. 46). Первый образуется за счет флюктуационных отклонений атомов от узлов кристаллической решетки, а второй — за счет тепловых скачков молекул воды над ее поверхностью. Поэтому, по существу, контактируют внешние части поверхностных слоев данных веществ, образуя пограничную зону, где молекулы воды и атомы твердого вещества как бы перемешиваются друг с другом, формируя некое жидко-твердое вещество.

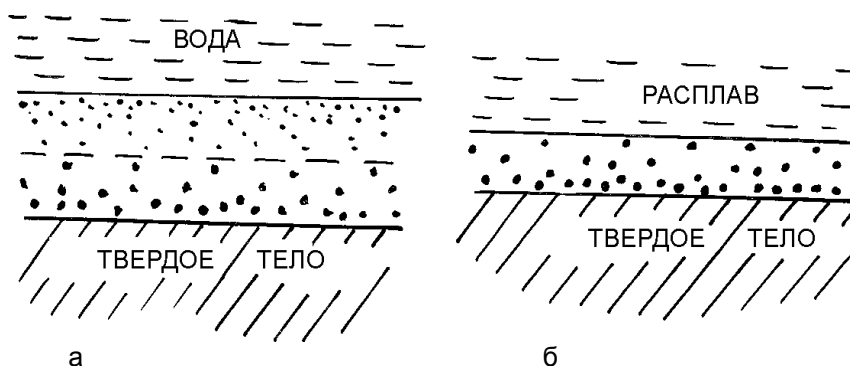


Рис. 46. Наличие двух разуплотненных слоев в контакте твердого тела с водой (а) и одного разуплотненного слоя в контакте твердого тела с его собственным расплавом (б)

Несколько иной процесс наблюдается в контакте твердого тела с его собственным расплавом. Здесь формируется только один разуплотненный слой в промежутке между этими фазами единого вещества; второй слой отсутствует, потому что здесь атомы являются родственными по своим параметрам и физико-химическим характеристикам с атомами разуплотненного слоя твердого вещества. Они не обладают способностью к образованию еще и своего разуплотненного слоя, так как между ними нет различия, которое могло бы разделить их.

Таким образом, разуплотненный поверхностный слой в твердых веществах создает подготовленную почву для процессов растворения в жидкостях. Он является очень чутким индикатором, реагирующим на малейшие изменения внешних условий (повышение температуры, давления, изменения агрессивности растворителя и т. д.), которые способствуют или ускорению или замедлению процессов растворения.

Если бы этот слой отсутствовал, то растворение было бы практически невозможно, так как для отрыва атомов прямо из узлов кристаллической решетки необходимы огромные силы, которые жидкий растворитель создать не способен. Из внешней части поверхностного слоя атомы отрываются легко, так как здесь они, можно сказать, находятся на грани отрыва за счет тепловых колебаний и отклонения от узлов решетки.

6.3.8. Кристаллизация

Кристаллизация — это процесс, обратный плавлению и растворению, когда атомы из состояния хаотически беспорядочного теплового движения, свойственного жидкости, переходят в состав жесткой кристаллической решетки, обычно с небольшим увеличением (до 10%) плотности вещества (кроме льда, плотность которого, наоборот, понижается). Этот процесс сопровождается некоторым повышением температуры поверхностного слоя, так как он из разуплотненного состояния переходит в более плотное глубинное вещество.

Имеются некоторые различия при кристаллизации из собственного расплава вещества и из жидкости иного состава, где имеются только растворенные в ней молекулы твердого вещества.

Напомним, что на контакте твердого вещества с его расплавом имеется только один разуплотненный поверхностный слой, образование которого связано с колебательными отклонениями атомов от узлов кристаллической решетки твердого вещества. Слой, по существу, является переходным между самим твердым

веществом и расплавом, так как даже при обычных температурах, не достигающих температуры плавления вещества, внешняя часть поверхностного слоя близка к состоянию жидкости. Сущность механизма кристаллизации расплава сводится к ускорению притягивания атомов из расплава к поверхности твердого вещества ван-дер-ваальсовыми силами в результате уменьшения энергии колебательного движения молекул при понижении температуры. С уменьшением энергии движения молекул связано уменьшение Т-СРПС, отрывающей молекулы от поверхности твердого вещества. Значит, непосредственной причиной кристаллизации является уменьшение Т-СРПС твердого вещества, т. е. уменьшение суммарной силы ударов колеблющихся атомов о воображаемую плоскость, параллельную поверхности. При этом ван-дер-ваальсовы силы притяжения не изменяются в зависимости от температуры, значит, они относительно сильнее притягивают атомы к поверхности, создавая продвигающийся фронт кристаллизации твердого вещества в расплаве вплоть до исчезновения последнего.

На контакте твердого вещества с жидким растворителем другого состава, как отмечено выше, имеются два разуплотненных поверхностных слоя — один связан с твердым веществом, а второй — с жидкостью. По существу соприкасаются друг с другом разуплотненные поверхностные слои этих веществ. В зоне соприкосновения их внешних частей происходит захват тех растворенных молекул или атомов (ионов), из которых состоит само твердое вещество. При достаточно высокой концентрации пересыщения раствора атомы из него некоторым образом как бы придавливаются осмотическим давлением к поверхности вещества и, преодолевая сопротивление Т-СРПС твердого вещества, входят в состав кристаллической решетки. Разуплотненный поверхностный слой жидкого раствора способствует этому при «придавливании» атомов к поверхностному слою твердого вещества, так как его Т-СРПС направлена навстречу действию Т-СРПС твердого тела. Если концентрация раствора небольшая, то атомы не могут преодолеть барьер разуплотненного слоя, создаваемый Т-СРПС твердого тела, и кристаллизация не происходит.

Следовательно, при кристаллизации твердого вещества из раствора важнейшее значение имеет концентрация растворенных компонентов этого вещества в растворе: чем она выше, тем больше диффузионная осмотическая сила расширения, тем с большей силой они создают давление на разуплотненный поверхностный слой твердого вещества и тем больше вероятность преодоления ими его Т-СРПС и встраивания в кристаллическую решетку. При

определенной концентрации, называемой концентрацией пересыщения, растворенные частицы начинают массово пересекать поверхностный слой твердого вещества, осуществляя быстрый процесс его кристаллизации. Этот предел пересыщения, различается для тех или иных веществ и при различных температурах в зависимости от создаваемой ими величины Т-СРПС, непосредственно регулирующей процесс кристаллизации. Сколько атомов сможет пройти через барьер, создаваемый Т-СРПС, настолько быстрым будет и процесс кристаллизации. При повышении температуры Т-СРПС возрастает и, соответственно, замедляется процесс кристаллизации, переходя в обратный процесс — растворение.

Переход атомов из раствора в кристаллическую решетку осуществляется не в результате того, что осмотическое давление, т.е. осмотическая составляющая силы разуплотнения поверхностного слоя жидкости — О-СРПС становится больше Т-СРПС. Это совершенно не сопоставимые по величине составляющие силы разуплотнения, поскольку Т-СРПС всегда гораздо больше О-СРПС. Переход осуществляется в результате возрастания концентрации атомов во внешней контактовой зоне поверхностного слоя жидкости вследствие уменьшения ширины образующейся здесь за счет О-СРПС диффузионной зоны и соответствующего увеличения градиента концентрации. Это приводит к возрастанию количества атомов во внешней части поверхностного слоя твердого вещества, которые оказываются, таким образом, встроенными в состав этого слоя. В свою очередь, этот слой, для восстановления своей прежней концентрации притягивает атомы к поверхности твердого вещества и встраивает их в кристаллическую решетку, надстраивая ее. Таким образом, поверхностный слой как жидкости, так и твердого тела, является регулятором процесса кристаллизации твердых веществ.

6.3.9. Адсорбция и десорбция

Адсорбция — процесс поглощения атомов вещества из жидкой или газовой среды поверхностным слоем твердого тела — адсорбента. Выделяются два типа адсорбции — физическая и химическая или хемосорбция (Зенгуил, 1990; Джейкок и др., 1984). Первая обусловлена влиянием дальнедействующих ван-дер-ваальсовых сил, которые притягивают частицы из газовой или жидкой среды к твердому телу, вследствие чего возрастает концентрация этого вещества вблизи поверхности, аналогично удержанию земной атмосферы гравитационным полем. Этот слой рассматривается как «сжатый пар», не взаимодействующий с атомами

поверхности твердого тела. В результате увеличения концентрации атомов поверхностный слой твердого вещества уплотняется и его температура возрастает. Поэтому степень адсорбции обычно определяют по выделяющемуся при этом теплу. Если же атомы упруго отскакивают при соударении с поверхностью твердого тела, не задерживаясь здесь, то изменения температуры не происходит, так как плотность слоя не изменяется.

Как уже показано, на контакте твердого тела в газе и жидкости кроме разуплотненного слоя, созданного действием Т-СРПС, существует еще диффузный слой, созданный действием осмотической составляющей СРПС (О-СРПС), т. е. слой с пониженной концентрацией в нем растворенных компонентов. Толщина этого слоя уменьшается, а градиент концентрации возрастает по мере увеличения в газе или жидкости растворенных атомов адсорбируемого вещества (адсорбента). Поэтому возрастание концентрации способствует сближению растворенных компонентов с разуплотненным поверхностным слоем твердого вещества и встраиванию их в состав этого слоя.

В целом адсорбированные атомы не прилипают жестко к поверхности твердого вещества, а встраиваются в состав его разуплотненного поверхностного слоя, совершая здесь тепловые колебания вместе с колебаниями атомов кристаллической решетки, но не включаются в кристаллические узлы этой решетки.

В процессе хемосорбции между адсорбентом и адсорбатом, кроме дальнедействующих ван-дер-ваальсовых сил, возможно существование мощных короткодействующих сил притяжения в виде поверхностной химической связи. Атомы способны образовывать временно существующие молекулы в пределах поверхностного слоя твердого вещества. Поэтому связи атомов с поверхностью более прочные и они осуществляются более быстро, чем при физической адсорбции. Это приводит к более быстрому уплотнению адсорбируемых атомов в поверхностном слое твердого вещества и более интенсивному повышению в нем температуры. Поэтому хемосорбция связана с более значительным выделением теплоты.

Процесс адсорбции сопровождается также десорбцией атомов, т. е. удалением их из поверхностного слоя после некоторого пребывания в нем за счет колебательных движений атомов, когда некоторые из них, получив избыточную кинетическую энергию движения, преодолевают ван-дер-ваальсовы силы притяжения и удаляются за пределы слоя. Поэтому в целом процесс адсорбции осуществляется в результате того, что за единицу времени коли-

чество адсорбируемых атомов превосходит количество десорбируемых.

Важнейшая роль разуплотненного поверхностного слоя в адсорбционно-десорбционных явлениях заключается в том, что он является чутким регулятором этих процессов, с одной стороны, не позволяя атомам прочно прилипнуть к поверхности твердого вещества, а с другой стороны, не позволяя им свободно удаляться от нее. Этот слой как бы держит атомы на привязи и регулирует их приход и удаление очень чуткими физико-химическими механизмами — температурой, силами химической связи, морфологией и удельной площадью поверхности твердого вещества (шероховатостью и микропористостью) и т. д.

6.3.10. Поверхностная диффузия

Как известно, диффузия по поверхности твердых веществ осуществляется на несколько порядков быстрее, чем в их объеме. Она во многих случаях отрицательно сказывается на работе приборов микроэлектроники и оптоэлектроники, так как при низких температурах зернограницная диффузия приводит к деградации микроструктуры прибора и его отказу. Из-за поверхностной диффузии примеси из соседних слоев могут изменяться электрические характеристики приборов, происходит рост контактного сопротивления, потеря омических характеристик, потеря адгезии, разрушение или замыкание электрических цепей и т. д.

Исследователи объясняют диффузию в глубине вещества тем, что атомы в процессе диффузии перескакивают в «пустоты», расположенные вблизи диффундирующего атома в виде вакантных позиций решетки (вакансий Шоттки), или в виде междоузельного пространства (вакансии Френкеля), либо в виде дефекта структуры типа дислокации, границы и др. (Френкель, 1975; Гегузин, 1979, 1984; Каур и др., 1991; Гупта и др., 1982; Бэглин и др., 1982; Поут и др., 1982). Считается, что на поверхности вещества количество этих дефектов и вакансий возрастает и, соответственно, возрастает и скорость диффузии.

По моему мнению, в соответствии с представлением о разуплотненном поверхностном слое, важнейшей причиной поверхностной диффузии является ослабление связей атомов с поверхностью в результате аномально больших тепловых колебательных отклонений их амплитуды от узлов кристаллической решетки. Это особенно свойственно атомам с максимальными флюктуационными колебаниями, когда они настолько удаляются от поверхности, что по существу переходят в состояние жидкости или даже газа,

где подвижность атомов во всех направлениях очень велика. Эти атомы могут относительно свободно перемещаться в латеральном (тангенциальном) направлении, оставив, таким образом, узел решетки вакантным. Но в этот узел по такому же механизму более свободного перемещения перейдут соседние атомы, так что в целом кристаллическая структура не изменится. Она будет только более подвижной, поскольку атомы будут чаще меняться местами. Этому частому обмену будут способствовать атомы с наибольшей амплитудой отклонения в сторону от поверхности. Но это, в свою очередь, ведет к их большей подвижности в латеральном направлении, т. е. к увеличению скорости диффузии на поверхности твердых веществ, в контакте между их зернами, а также в ультратонких пленках.

Таким образом, разуплотненный поверхностный слой, созданный действием Т-СРПС, способствует ускорению диффузии на поверхности твердых веществ. По-видимому, именно благодаря ему на поверхности легко создается повышенное количество вакансий и дефектов кристаллической решетки, так как атомы обладают способностью легко покидать свои места в узлах решетки. Также благодаря этому здесь происходит сгущение плоскостей трансляции, способствующих пластическим деформациям твердых тел. По-существу, не дефекты и вакансии ускоряют диффузию, а разуплотненный слой способствует увеличению количества дефектов и вакансий и это ускоряет диффузию, являясь первопричиной данного процесса.

6.3.11. Гетерогенный и ферментный катализ

Сущность гетерогенного катализа сводится к тому, что на поверхности твердых веществ химические реакции в газовой и жидкой среде осуществляются быстрее, чем внутри этих сред. Роль первой физической теории в гетерогенном катализе играло представление Фарадея о том, что причиной ускорения реакций является адсорбция, т. е. сгущение количества молекул в поверхностном слое катализатора (см. Полтораки, 1968). В дальнейшем был выдвинут ряд теорий гетерогенного катализа. Наиболее широко распространена теория активных центров, развитая первоначально в работах Констебля и Тейлора в начале 19-х годов, согласно которой на поверхности катализатора вследствие ее физической (структурной) неоднородности, связанной с наличием дефектов поверхности, выступов, ребер и т. д., имеется некоторое число активных центров. Эта теория получила опытное подтверждение, когда было показано, что каталитически активна только незначи-

тельная доля поверхности катализатора, нередко не более 1 %. Она стала называться теорией активных центров Тейлора, и сейчас это одно из основных представлений в катализе. Однако то, какие элементы структуры кристаллической решетки служат активными центрами, является предметом дискуссии. Тейлор первоначально считал, что роль активных центров играют валентно ненасыщенные места решетки — структурные пики. Широко распространено мнение, что каталитическими свойствами обладают только определенные кристаллографические элементы — ребра или углы кристаллов каталитически активных веществ или определенные нарушения нормальной кристаллической структуры. Некоторые исследователи считали, что каталитическими свойствами обладают все нарушения кристаллической структуры решетки, имеющие избыток свободной энергии (теория пересыщения С. З. Рогинского, 1941). Большое значение в каталитической активности придается дефектам кристаллической структуры, т. е. любым отклонениям от идеальной периодичности при упаковке атомов в кристаллической решетке (Полтораки, 1968). Существуют точечные, одномерные (линейные) и двумерные дефекты (вдоль плоскости).

Теория промежуточных соединений, наиболее последовательно развиваемая Г. К. Боресковым (1988), предполагает, что ускорение гетерогенных реакций происходит в результате образования реактантом и катализатором поверхностных нестойких промежуточных соединений. Основная причина ускоряющего действия катализатора, по Г. К. Борескову, заключается в том, что катализатор «повышает степень компенсации энергии разрывающихся связей энергией образующихся связей».

А. А. Баландин (1963) предложил так называемую мультиплетную теорию катализа, которая рассматривает конкретные каталитические реакции на атомно-молекулярном уровне с точки зрения конфигурации молекул и решеток твердых веществ, а также длин и энергии химических связей. Радиус действия валентно-химических связей очень мал, поэтому атомы химически взаимодействуют только при соприкосновении, т. е. при сближении на длину связи. В каталитических реакциях участвуют не молекулы целиком, а отдельные их атомы, которые должны соприкасаться (принцип контакта), при этом не обязательно одновременно. Группу таких атомов А. А. Баландин назвал индексной группой; она является аналогом функциональной группы в органической химии. По принципу контакта реагирующие атомы в определенный момент времени должны соприкасаться и с катализатором, накладыва-

ваясь на его поверхность. На гранях кристаллической решетки имеются выступы, соответствующие атомам решетки, и выемки — в промежутках между выступами. Атомы, попадающие при катализе в выемки, притягиваются особенно сильно по той причине, по которой атомы вещества при его кристаллизации стремятся расположиться в наиболее плотной упаковке, так как здесь находится минимум потенциальной энергии по причине возможности взаимодействия с несколькими окружающими атомами.

В целом из этой характеристики теорий гетерогенного катализа можно видеть, что главными в них являются понятия об активных центрах как некотором углублении в теле катализатора и группе атомов реагирующей молекулы-реактанта, которая временно фиксируется внутри центра, а затем удаляется после разрыва в ней связей и образования новых. Я хочу обратить внимание на то, что важнейшим условием катализа, кроме роли каталитически активных центров, является кратковременность встраивания молекул — реактантов в эти центры и быстрое последующее удаление из них, чтобы освободить место другим молекулам. От степени задержки реактанта в активном центре зависит скорость катализа, да и вообще принципиальная возможность этого процесса. Наиболее вероятной причиной непрочности и временности связи реактанта с активным центром является тепловое движение молекул, которое стремится разорвать химические связи и оторвать молекулы с поверхности катализатора. Значит, это энергия флюктуационных колебательных отклонений атомов от узлов кристаллической решетки, которая создает Т-СРПС. Но в данном случае, вероятно, нельзя сказать, что Т-СРПС собственно участвует в удалении молекул реактанта из активного центра, так как она является силой, способной отодвинуть от поверхности твердого тела целую поверхность в процессе возникновения поверхностного разуплотненного слоя. Можно говорить, что только молекулярная составляющая Т-СРПС участвует в этом процессе.

Несколько по-иному происходит гетерогенный ферментный катализ органических молекул. Ферменты представляют собой крупные белковые молекулы, по размерам превосходящие молекулы, подвергающиеся катализу (субстрат), в сотни и тысячи раз (Диксон и др., 1982; Бергельсон, 1975; Молекулярная ..., 1994). На поверхности каждой ферментной молекулы имеется только один активный центр — углубление в виде щели, где размещается субстрат. Внутренняя поверхность активного центра по форме комплементарна субстрату. Главной особенностью ферментативных реакций является то, что они протекают в составе активного ком-

плекса, образованного в результате связывания субстрата с определенным участком молекулы фермента — активным центром, с которым субстрат обладает специфическим сродством. Это взаимодействие обычно стабилизируется образованием ряда связей между группировками молекул субстрата и определенным образом расположенными группами фермента. Взаимодействие между ферментом и субстратом может осуществляться с помощью ковалентных и водородных связей, электростатических и гидрофобных сил. Активный центр является весьма сложной структурой, которая может составлять существенную часть молекулы фермента. При реакции разные субстраты специфически связываются с расположенными поблизости участками активного центра и удерживаются в такой взаимной ориентации, которая наиболее благоприятна для их взаимодействия.

Связывание субстрата с активным центром фермента должно быть достаточно легко обратимым, так как в противном случае активный центр окажется заблокированным первой же присоединенной молекулой субстрата и каталитический цикл не сможет осуществиться. Поэтому, несмотря на значительные различия в эффективности фермент-субстратных взаимодействий в различных системах, связывание между группами фермента и группами субстрата должно быть довольно слабым. Наличие большого числа одновременно взаимодействующих групп обеспечивает достаточно высокое сродство. Для этого различные группы фермента должны быть расположены надлежащим образом, чтобы связывание их с группами субстрата могло осуществляться одновременно. Это является основой специфичности фермента, т.е. соответствия между ферментом и субстратом по типу «замок-ключ»

При ферментативной реакции происходит некоторое изменение конформации как субстрата, так и фермента, т. е. существует определенная гибкость их структур. Сама реакция осуществляется путем отделения оставшейся снаружи части субстрата с последующим удалением обеих разделившихся частей и освобождением активного центра для новых реакций.

В связи с этим возникает вопрос: почему молекулы субстрата не задерживаются длительное время внутри активного центра, а быстро удаляются из него после реакции. Необходимо обратить внимание на то, что молекулы фермента и субстрата крупные, состоят из сотен и тысяч атомов углерода, кислорода, азота и др. Ферментные реакции осуществляются в водной среде. Поэтому в контакте реагирующих молекул существует целая водная прослойка из множества молекул воды. Как мной показано выше, поверх-

ностный слой воды, благодаря действиям Т-СРПС, приобретает некоторые свойства твердого тела, удерживающего, например, частицы коллоидов на некотором расстоянии друг от друга, не позволяя им склеиваться. Значит, такой слой существует и внутри углубления активного центра и является как бы «смазкой», не позволяющей субстрату плотно приклеиваться к ферменту. Именно он способствует тому, что после временной фиксации субстрата внутри углубления активного центра и каталитической реакции разделившийся остаток субстрата удаляется из активного центра, а не остается в нем. Действительно, какая еще сила способна это сделать, если субстрат фиксируется в активном центре достаточно прочными водородными и даже ковалентными связями, способными формировать целые молекулы. Колебания субстрата в пределах «люфта» внутри активного центра, фермента приводит в действие Т-СРПС и вызванное этим расклинивающее давление Дерягина, которые отрывают ее от поверхности после непродолжительной раскочки и способствуют удалению из центра.

В данном случае сущность ферментного катализа сводится к следующему. Существуют углубления определенной конфигурации внутри фермента и почти в точности подобные им по форме (по принципу «ключ — замок») выступы в теле молекул субстрата. В процессе хаотического блуждания и соударения последних с катализатором выступы попадают в соответствующие конформные углубления катализатора, и, таким образом, временно вся молекула субстрата фиксируется, испытывая частые соударения со стенками углубления активного центра в пределах своего «люфта». Частота соударения способствует механическому разрыву связей между частями субстрата, попавшими внутрь углубления, и частями, оказавшимися снаружи. Рассоединению связей также способствует и Т-СРПС, так как поверхностный слой воды, проникая в разрывы между частями молекул, с силой расклинивает и разрывает их. Причем разрываться могут связи как между какими-то небольшими группами атомов, так и между длинными их цепями (например, белковых молекул), если в углубление попала какая-то средняя часть этой цепи. После разрыва связей образуются две новые молекулы, из которых находящаяся снаружи сразу же удаляется от фермента, так как она находится в свободном положении. Ту молекулу, которая присутствует еще внутри активного центра, Т-СРПС также заставляет удаляться, отрывая ее от стенок активного центра.

Ферментный катализ на атомно-молекулярном уровне можно представить себе следующим образом. Когда молекула субстрата

временно приклеивается какой-либо выступающей частью в углубление фермента — его активный центр (т.е. входит как ключ в замок), то фермент как бы вырывает кусок этой молекулы или разрывает на две части единую цепочку молекулы за счет ее колебания, не синхронного с ферментом, и в результате образуются две новые молекулы.

Гетерогенный катализ в микропористых средах также обладает своими особенностями. Как известно, многие микропористые вещества — цеолиты, угли, глины, отруби — являются хорошими адсорбентами, ионообменниками и катализаторами. Например, каталитическая активность цеолитов при крекинге нефти более чем на порядок превышает активность других катализаторов — аморфных алюмосиликатов (Гейтс и др., 1981). Это обусловлено тем, что кристаллическая структура цеолитов содержит огромное количество микропор, внутри которых расположены каталитически активные центры. Микропористые минералы регулируют обмен веществ и в живых организмах, поэтому они являются веществами, которые поедают животные в дикой природе на солонцах (кудюрах), особенно во время гона. Потребление в пищу минеральных веществ, названное В. И. Бгатовым литофагией (Бгатов, 1993, 1999), свойственно и человеку. Эти вещества поглощают и выводят через выделительные системы (экскременты, шерсть, волосы, рога, перья, кожу и т. д.) избыточные вещества одних химических элементов и вводят другие, количества которых недостаточно для физиологических потребностей. На основе цеолитов производят биологически активные добавки (БАД).

Причиной высокой каталитической активности микропористых веществ Деруан и др. (Derouan et al., 1987) считают так называемый эффект поверхностной кривизны, обусловленный, по их мнению, особенностями влияния ван-дер-ваальсовых сил притяжения молекул внутри микропор.

Однако, основываясь на представлении о СРПС, мной дается другое объяснение этого явления. Причиной катализа в микропорах является микропородиффузионный каталитический эффект — МДК-эффект, который способствует увеличению частоты соударения реагирующих молекул со стенками микропор и ускорению удаления из них продуктов реакций. Каждая молекула, попавшая внутрь микропоры, как в малое замкнутое пространство, в результате частых соударений со стенками, имеет большую вероятность столкнуться с активным центром и осуществить реакцию, а затем так же быстро удалиться из микропоры, освобождая место для новых молекул. В создании ускорения удаления молекул решающую

роль играет О-СРПС, которая способствует ускорению диффузионного отталкивания молекул от твердых стенок с образованием диффузного разуплотненного слоя, как было мной показано выше.

Таким образом, в гетерогенном катализе Т-СРПС и созданный ею разуплотненный поверхностный слой, а в микропористых средах О-СРПС и созданный ею диффузный разуплотненный поверхностный слой играют решающую роль, способствуя быстрому удалению прореагировавших молекул из активных центров и микропор катализатора и осуществляя этим непрерывный ход катализа с определенной скоростью.

6.3.12. Сверхпроводимость электрического тока

Кажется, что эта глава совсем не соответствует теме книги, но только на первый взгляд. Электрический ток обусловлен потоком электронов вдоль проводника под воздействием приложенного магнитного поля. Электроны имеют определенную массу и заряд и поэтому ведут себя, как дискретные частицы, способные соударяться друг с другом и отталкиваться, создавая подобие газовой среды. В физике существуют понятия «электронное облако», «электронный газ». Но электроны тесно связаны с ядрами атомов и, следовательно, в отличие от газов в проводниках не могут удалиться далеко, так как ядра притягивают их к себе. В этом плане электронный газ ближе к электронной жидкости, ведь молекулы жидкости также держатся компактной массой за счет стягивания их ван-дер-ваальсовыми силами.

Если масса электронов ведет себя, как газ или жидкость, то и в ней должно проявляться действие Т-СРПС. Но каким образом? Участвует ли это явление в возникновении сверхпроводимости электрического тока?

При обычных температурах электрическое сопротивление металла обуславливается главным образом рассеянием электронов на атомах кристаллической решетки металлов. Атомы совершают тепловые колебания около узлов решетки и этим мешают свободному прохождению электронов вдоль проводника, отталкивая их в стороны от прямого пути. Колебания решетки описываются как возбуждения твердого тела, называемые фононами, а вся совокупность колебаний описывается понятием фононного газа. Электрическое сопротивление является результатом электрон-фононного взаимодействия.

При понижении температуры электрическое сопротивление металла уменьшается вследствие ослабления колебаний атомов решетки и уменьшения электрон-фононного взаимодействия. Ско-

рость изменения сопротивления металла уменьшается при понижении температуры. При достаточно малой, но не сверхнизкой температуре она становится практически равной нулю, а сопротивление практически постоянно и не зависит от температуры. Это сопротивление называется остаточным, т. е. это еще не сверхпроводимость.

Сверхпроводимость была обнаружена в 1911 г. К. Онессом, показавшим, что при сверхнизких температурах сжижения гелия в проводниках полностью исчезает сопротивление электрическому току, который, раз запущенный в круговую сеть, может поддерживать это движение неограниченно долго без придания дополнительной энергии.

Для объяснения причины сверхпроводимости в 1930-х годах была предложена феноменологическая двухжидкостная модель, основанная на предположении, что вся совокупность электронов распадается на две взаимопроникающие жидкости, состоящие из нормальных и сверхпроводящих электронов. В дальнейшем была выдвинута микроскопическая теория сверхпроводимости, основанная на идее Бозе-конденсации куперовских пар электронов, суть которой в популярном изложении В. Л. Гинзбурга (1987) заключается в следующем.

Электроны имеют одинаковый отрицательный заряд, и обычно отталкиваются друг от друга. Но они могут стремиться сблизиться друг с другом, если способны образовывать так называемые куперовские пары. Это происходит, когда электрон, движущийся в кристалле, деформирует и поляризует кристаллическую решетку, «натягивая» на себя положительные ионы. Тогда вблизи траектории электрона образуется облако положительного заряда, величина которого может превышать заряд электрона. Другой электрон притягивается к заряженному положительному облаку, и возникает эффективное притяжение между частицами. В сверхпроводниках такое притяжение заметно преобладает над кулоновским расталкиванием; электроны объединяются в пары, пары конденсируются, и вся электронная подсистема вещества превращается в связанный макроскопический коллектив, который течет через проводник без трения — это и есть ток обладающий свойствами сверхпроводимости. Значит, по своей природе он является аналогом сверхтекучей жидкости, но только состоящей из электронов.

Как мной показано выше, в жидкостях и газах проявляется действие Т-СРПС. Поэтому можно предполагать ее проявление и в поведении электронной массы. На этом основании у меня возник-

ла идея дать новое объяснение сверхпроводимости электрического тока. При этом следует обратить внимание на то, что в явлении сверхпроводимости существует так называемый эффект Мейсснера. Сущность его заключается в том, что внутри сверхпроводника полностью отсутствует магнитное поле. Это означает, что в сверхпроводниках протекает только поверхностный ток в слое толщиной 10^{-8} м. Во всех работах пишется, что при сверхпроводящем токе происходит выталкивание слабого магнитного поля из толщи сверхпроводника (см. Шмидт, 2000) током текущим по поверхности.

При ознакомлении с литературой по сверхпроводимости меня удивило, что как в популярных, так и в научных изданиях не приводится простое и ясное объяснение такого важнейшего фактора, как переход сверхпроводящего тока на поверхность проводника. Обычно дается хорошее объяснение, почему он выталкивает магнитное поле из толщи проводника, но чтобы что-то выталкивать, надо сначала под действием каких-либо факторов перейти на поверхность. Некоторые такие факторы известны, например, поверхностные таммовские состояния, когда электроны могут быть связаны с поверхностью твердого тела, перемещаясь только вдоль нее (Дэвисон и др., 1973). Стремление заряда, сообщенного проводнику распределиться на его внешней поверхности используется в ускорителях заряженных частиц Ван-де-Граафа (Гершензон и др., 1980). Однако эти примеры не используются для объяснения причины течения тока по поверхности сверхпроводника.

В научной литературе проводят аналогию между сверхпроводимостью тока и сверхтекучестью жидкого гелия, объясняя, что жидкий гелий также образует единую когерентную сверхтекучую систему — конденсат, который тоже течет через щели без какого-либо сопротивления.

Я даю другое объяснение сверхтекучести жидкого гелия, как показано выше, основываясь на особенностях поверхностных процессов жидкостей. Поэтому, в соответствии с этим, я предлагаю новое объяснение сверхпроводимости электрического тока, которое заключается в следующем.

Поток электронов внутри проводника обычно ведет себя, как газ или жидкость и, протекая по нему, он сталкивается с колеблющимися атомами его кристаллической решетки. Эти колебания при обычных температурах создают большое сопротивление его движению. Но единая электронная масса, как любой газ или жидкость, создает на своей поверхности разуплотненный слой, который частично выходит за пределы проводника в его собственный разуплотненный поверхностный слой и начинает течь вдоль него,

встречая меньшее сопротивление, чем в глубине, так как на пути электронов встречается меньше колеблющихся атомов. При обычных температурах сверхпроводимость не проявляется, хотя в некоторых случаях поверхностные токи и усиливаются.

Картина резко меняется при сверхнизких температурах, когда атомы практически перестают совершать тепловые колебания в глубине проводника и, что особенно важно, на его поверхности. Электронная масса, приобретая свойства свободного газа или жидкости, создает на поверхности разуплотненный слой заметной толщины, электроны которого свободно текут вдоль гладкой поверхности, не сталкиваясь с отклоняющимися при колебаниях атомами кристаллической решетки. Затем начинается процесс, основанный на принципе действия пульверизатора: сильный поверхностный сверхпроводящий поток электронов,двигающихся с большой скоростью, как насосом втягивает в себя более медленнодвигающиеся электроны из глубины проводника, увеличивая свою мощность и протекая по поверхности без соударения с атомами кристаллической решетки. Таким образом создается явление сверхпроводимости. Иначе говоря, Т-СРПС электронной массы за счет поверхностного разуплотнения создает сначала небольшой поверхностный сверхтекучий ток, который затем, достигнув определенной силы при сверхнизких температурах, втягивает в себя электроны из глубины проводника.

Значит, в отмеченных явлениях решающую роль играют поверхности веществ, способствуя приведению электронов в сверхпроводящее состояние. В этом плане становится понятным, что так называемая низкотемпературная сверхпроводимость проявляется в основном в проводниках, изготовленных из керамических материалов, обладающих высокой пористостью, а значит, имеющих большую удельную площадь поверхности на единицу веса.

Практически сверхпроводники необходимы, в первую очередь, для создания термоядерных электростанций. Но использование обычных сверхпроводников экономически не выгодно, так как весьма существенная часть энергии этих электростанций уйдет на охлаждение самих сверхпроводников до сверхнизких температур жидкого гелия 4 °К. Поэтому сейчас в мире ведутся работы по решению проблемы так называемой высокотемпературной сверхпроводимости: поиск материалов, обладающих свойствами сверхпроводимости при температурах, хотя бы на несколько десятков градусов выше абсолютного нуля, т. е. при температурах сжижения азота или еще выше. Но эта проблема еще далека от реше-

ния, и ученые все еще задают себе вопрос: «Есть ли свет в конце тоннеля?» (Максимов, 2000).

Предложенное мной объяснение сверхпроводимости позволяет под новым углом зрения взглянуть на эту проблему. Во-первых, необходимо обратить внимание на поиски материалов, в которых тепловые колебания атомов внутри кристаллической решетки имеют минимальное влияние на поведение электронов. Атомы могут колебаться вдоль одной линии, вдоль нескольких линий, или в плоскости по кругу, как пропеллер, или в сферическом объеме, иметь длинные или короткие колебания, различаться по частоте или прекращать колебания не при очень низких температурах. Во-вторых, следует изучить амплитуду и характер колебательных отклонений атомов на поверхности веществ и их зависимость от температуры. Конкретным изучением этих вопросов применительно к сверхпроводимости, кажется, еще никто не занимался.

6.3.13. Полупроводники

Поверхность полупроводников как самостоятельный объект исследований физики твердого тела привлекает внимание ученых уже более 50 лет. Успехи физики поверхности полупроводников послужили научной основой развития микроэлектроники, акустоэлектроники, вакуумной техники, элементной базы вычислительных систем и многих других областей приборостроения. Качество полупроводниковых приборов существенно зависит от свойств поверхностей. Существенная роль поверхностных явлений в полупроводниках обусловлена тем, что их электрические и оптические свойства могут существенно зависеть от состояния поверхности и изменяться при различной ее обработке (шлифовке, травлении) или изменении окружающей среды (Волькенштейн, 1973; Нестеренко и др., 1983; Бонч-Бруевич и др., 1990). Причина этих явлений состоит в том, что в ограниченном кристалле возникают не только квантовые состояния электронов, движущихся в объеме кристалла, но и дополнительные состояния, в которых электроны локализованы на самой поверхности кристалла. Поэтому помимо объемных уровней энергии, образующих энергетические зоны безграничного кристалла, появляются локальные уровни энергии, расположенные у самой поверхности; это приводит к тому, что электроны и дырки могут «прилипать» к поверхности, образуя поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью в объеме проводника появляется равный по величине и противоположный по заряду индуцированный заряд, т.е. появляются обогащенные и

обедненные приповерхностные слои. Возникновением таких слоев и объясняется влияние поверхности на равновесные свойства полупроводников (электропроводность, работу выхода, контактную разность потенциалов и т. д.). Поверхностные уровни энергии могут существенно изменить и кинетику электронных процессов, так как создают дополнительные центры рекомбинации и генерации носителей заряда. Поэтому все явления, связанные с неравновесными электронами и дырками (фотопроводимость, фото-ЭДС, процессы в инжекционных полупроводниковых приборах) тоже зависят от состояния поверхности.

Из этих сведений, почти дословно приводимым мной по работам крупнейших специалистов по полупроводникам, можно видеть, что роль поверхности в полупроводниковых процессах огромна. Поэтому любая новая идея, касающаяся поверхностных явлений, может быть полезна для понимания механизмов и совершенствования работы полупроводниковых приборов.

Изложенные мною новые представления о существовании Т-СРПС в поверхностном слое твердых веществ, в том числе и полупроводников, является такой идеей, которую я представляю для дальнейшего исследования соответствующими специалистами.

6.3.14. Наноструктуры

Под термином «наноструктуры» понимают структурные элементы в нанометровом (1 нанометр (нм) равен одной миллиардной доле метра) масштабе в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Изучение наноразмерных объектов величиной от долей до 100 нм особенно интенсивно развивалось с 1980-х гг.. Собственно нанонаука выделилась в качестве отдельной дисциплины только в последние 5–10 лет и сейчас находится на начальной стадии развития. Интерес к наноструктурам обусловлен их уникальными свойствами. Например, углеродные нанотрубчатые структуры на порядок превышают прочность стали. В сущности, все природные материалы и системы построены из нанообъектов на атомно-молекулярном уровне. Именно в интервале наноразмеров природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов.

В сборнике научных работ «Нанотехнология в ближайшем десятилетии,» 2002, где представлены работы крупнейших специалистов мира отмечается следующее: «можно с уверенностью сказать, что в этом столетии нанотехнология станет стратегическим направлением развития науки и техники, что потребует фундамен-

тальной перестройки существующих технологий производства промышленных изделий, лекарственных препаратов, систем вооружения и т. д., а также вызовет глубокие преобразования в организации систем энергоснабжения, охраны окружающей среды, транспорта, связи, вычислительной техники и образования» (с. 16). «В материаловедении нанотехнологии в ближайшие десятилетия должны привести к подлинной революции» (с. 20). «Исследование наноструктур в последние несколько лет стало общим направлением для многих классических научных дисциплин» (с. 15). «Нанонаука — одно из самых перспективных направлений развития науки и техники» (с. 36). «Нанонаука способна изменить стиль научного мышления и дать импульс развитию фундаментальной науки. Развитие нанотехнологий позволит найти новые подходы к решению многих научных проблем в физике и химии конденсированных состояний, биологии, материаловедении и технике» (с. 33). «Представители правительства США рекомендуют руководителям федеральных ведомств считать нанотехнологии приоритетным направлением исследований при составлении бюджета» (с. 16).

Как показано мной в этой книге и во всех предыдущих, поверхностный слой твердых, жидких и газообразных веществ как раз и является такой типичной наноструктурой толщиной в несколько нанометров. Это особое вещество — разуплотненная поверхностная фаза вещества, отличающаяся по своим свойствам от обеих контактирующих фаз. Причем эта фаза легко может начать самостоятельное существование. Это происходит, например, когда на поверхности воды появляется пузырек от падающей капли дождя: здесь поверхностный слой как бы отрывается от воды и становится самостоятельной наноструктурой. По существу все наноструктуры в значительной мере (до 90 и более процентов) сложены поверхностными разуплотненными слоями в зависимости от их толщины. Можно сказать, что все наноструктуры — это единый или двойной разуплотненный поверхностный слой.

В связи с этим у меня возникла идея, что можно дать простое объяснение сверхвысокой прочности на разрыв углеродных нанотрубчатых материалов: в ультратонких гибких трубках невозможно образование и саморазвитие поперечных трещин, которое, как показано выше, поддерживается действием Т-СРПС, и это типично только для обычных твердых тел: поэтому атомы в нанотрубчатых материалах стягиваются только действием ван-дер-ваальсовых сил, величина которых огромна.

По моему мнению, прежде чем заниматься изучением наноструктур и нанотехнологий, необходимо систематизировать весь на-

учный материал по такой важнейшей наноструктуре, как поверхностный слой веществ, в котором процессы исследуются разными отраслями наук со своей точки зрения и для своих целей. Проведенные мною исследования, по существу, являются первой попыткой в этом направлении. Те новые идеи, которые мною представлены, могут служить основой для более ясного понимания механизмов формирования и свойств наноструктур.

6.4. Роль Т-СРПС в ядерной физике как важнейшего механизма, способствующего делению ядер атомов

Когда я начал читать научную литературу по ядерным процессам, то обнаружил, что в науке господствует так называемая капельно-жидкая модель деления ядер (Вильдермут и др., 1980: Корсунский, 1956), разработанная Н.Бором и Уиллером (1939) и Я.И.Френкелем (1939) более 60 лет назад. Сущность ее сводится к проведению аналогии между ядрами и заряженной жидкой каплей. Силами поверхностного натяжения капля удерживает свою сферическую форму. Заряд, имеющийся у капли, приводит к тому, что между различными частями капли, заряженными одноименно, возникают силы отталкивания. Если этот заряд значителен, то силы отталкивания между двумя частями капли окажутся столь большими, что поверхностное натяжение не сможет им противостоять (рис. 47): сначала образуется перетяжка и затем капля разрывается на две части. Предполагается, что подобное происходит и с тяжелым ядром, которое, по мнению ученых, по некоторым свойствам сходно с жидкостью. При возрастании заряда ядра действие электрических сил отталкивания начинает преобладать над действием сил притяжения. Ядро становится неустойчивым и распадается на две части, которые с огромной скоростью отталкиваются друг от друга электрическими силами и разгоняются до огромных скоростей – около 100 тыс. км/с (Бор и др., 1971). Эта модель была принята по-

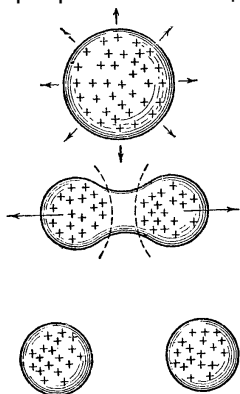


Рис. 47. Схема деления ядра-капли в соответствии в представлениями Н. Бора и Я. И. Френкеля (1939)

тому, что она легче других под-

дается математическому описанию, что и сделано вышеотмеченными исследователями.

У меня сразу же возник вопрос: неужели природа так расточительна, что в соответствии с этой моделью не использует существенной части своих возможностей для разгона осколков от деления до больших скоростей? Дело в том, что когда заряженная капля начинает делиться, то, пока между двумя ее половинками существует перетяжка, они еще удерживаются друг около друга поверхностными силами и не вовлекаются в процесс разгона друг от друга (рис. 48). Но их центры тяжести уже удалены друг от друга далеко за пределы действия короткодействующих стягивающих ядерных сил, это расстояние уже значительно превосходит начальный максимум действия электрических сил отталкивания, который начинается сразу же после прекращения действия ядерных сил. Поэтому для действия силы электрического отталкивания капля остается только небольшая часть радиуса их действия, когда центры тяжести каплей уже находятся на достаточно значительном расстоянии друг от друга.

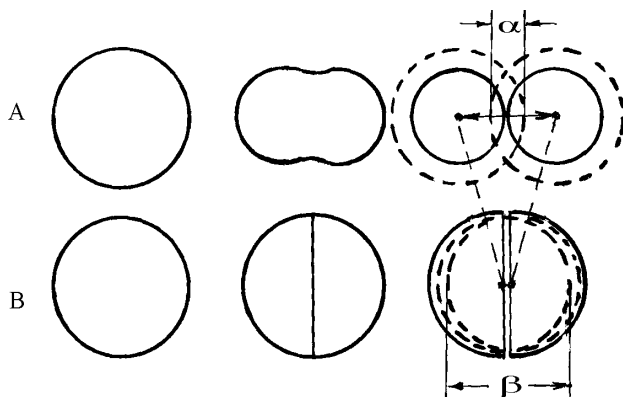


Рис. 48. Сравнение схем деления ядер урана в соответствии с капельно-жидкой моделью (А) и в соответствии с твердотельной моделью (В): α – интервал действия электрических (кулоновских) сил в самом начале разгона делящихся осколков до субсветовых скоростей для капельно-жидкой модели; β – то же для твердотельной модели

Если же представить себе, что ядро является не жидкостью, а твердым телом, то тогда раскол и деление должны происходить вдоль узкой трещины. Значит, по трещине ядерные силы уже разорваны, и сразу же в действие приходят электрические (кулонов-

ские) силы расталкивания двух половинок ядра и разгона их до больших скоростей, начиная с самого максимума их действия, то есть почти на всю длину их действия. Следовательно, если ядро представить себе в виде твердого тела, то механизм деления ядер и придания осколкам огромных скоростей является несравненно более эффективным, чем для капельно-жидкой модели ядра.

Поэтому в соответствии с разработкой своих представлений о трещинообразовании в твердых телах я предлагаю новую модель деления ядер, которую можно назвать твердотельной моделью (рис. 48). Какие доводы можно привести в защиту этой модели?

- 1) Хотя сейчас единственной общепризнанной моделью деления ядер является капельно-жидкая, но никто, даже сами авторы модели, не называют образующиеся при делении половинки ядра брызгами, а всегда называют осколками от деления, то есть уже интуитивно признается их твердотельная природа.
- 2) Для ядер атомов учеными было предложено несколько моделей. Каждую из них они понимают как «совокупность упрощающих предположений, физических или математических, при помощи которых можно с некоторой степенью точности рассчитать характеристики ядерной системы. До сих пор невозможно подтвердить строгими доводами справедливость упрощающих предположений любой из предложенных моделей. О пригодности той или иной модели можно судить лишь из сопоставления ее достоинств или недостатков при описании наблюдаемых свойств ядер» (Айзенбуд и др., 1959, с. 60). Предложены три основных модели ядра. Так называемая газовая модель исходит из предположения, о том, что движение частиц в ядре хаотично и волновые функции ядра имеют очень сложный вид, благодаря чему можно воспользоваться статистическим рассмотрением. В оболочечной модели, наоборот, ядра уподобляются планетарной системе, как в случае электронов в атоме, которые, двигаясь, по крайней мере в первом приближении, независимо друг от друга, группируются по определенным законам в оболочки. Третья, уже упоминавшаяся капельно-жидкая модель, предложена специально для объяснения механизма деления ядер. Значит, все эти модели довольно противоречивы и позволяют математически описать какие-то отдельные явления в ядрах, не давая единой картины строения ядра. Поэтому в случае появления новых идей, лучше объясняющих явления в ядрах, модели вполне могут быть пересмотрены и предложены новые.

- 3) Экспериментами установлено, что ядра основного источника ядерной энергии (урана-235) делится не на две равные половинки, а на два неравных осколка, массы которых группируются в двух зонах (рис. 49). Причем наиболее часто образуются осколки с массовыми числами от 90 до 100 и от 135 до 145. А на осколки, равные половинкам ядра, то есть массы 116–120, приходится совершенно незначительная их часть. С точки зрения каплевно-жидкой модели это трудно объяснить. Гораздо проще представить, что ядро существует в виде кристалла с определенными направлениями спайности. Тогда ясно, что его раскол происходит вдоль каких-то определенных направлений с образованием вполне определенных неравных по величине осколков. В этом случае становится понятнее, что не каждый ударяющийся о ядро нейтрон или альфа-частица вызовет его деление, так как необходимо, чтобы удар был в каком-либо определенном направлении относительно этой «спайности», например вдоль нее, чтобы ядро легче раскололось.

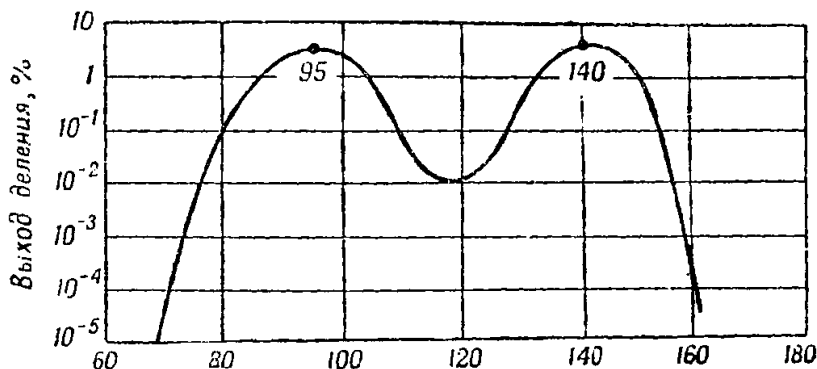


Рис. 49. Кривая распределения массовых чисел осколков деления ядер урана-235

- 4) Предполагается, что если ядра легких элементов имеют сферическую форму, то есть соответствующую каплевидной, то тяжелые ядра уже не сферичны: их форма эллипсоидальная, сигарообразная или чечевицеобразная (Престон, 1964; Ландау и др., 1955). С точки зрения твердотельной модели, которую я предлагаю, это объяснить просто: легкие ядра как кристаллы имеют кубическую сингонию, а сингония тяжелых ядер

другая (тетрагональная, моноклинная, гексагональная и т.д., имеющая вытянутую форму).

- 5) Свидетельством того, что ядра атомов не имеют симметричной и однородной структуры как у капли, а некоторые признаки асимметричности в распределении нуклонов, является наличие у атомов такой наиболее прочной и направленной валентной связи как ковалентная. Эта связь атомов представляет собой в некотором роде стыковочные узлы на их поверхности, размещенные на определенном расстоянии друг от друга в пределах поверхности. Этими узлами атомы прочно состыковываются друг с другом и образуют устойчивые молекулы жидких и твердых веществ. В. Гейзенберг (1947) отмечает, что прочность этой связи сопоставима с прочностью ядерной связи между нуклонами внутри ядра. Как известно, химическая связь осуществляется с помощью электронной оболочки атомов, но можно предполагать, что форма электронного облака подчиняется внутренней структуре ядра, то есть в зависимости от этой структуры, электроны где-то создают плотное облако, местами более разряженное. Хотя электронный пояс вокруг атомов отталкивает атомы друг от друга, но в участках, где плотность электронного облака меньше и атомам легче «пробить» его при соударении друг с другом и соединиться ядрами. Соединиться они могут только в некоторых точках, так как облако вращающихся электронов не позволяет ядрам слиться целиком, как отдельные нуклоны. В этих точках, то есть своеобразных стыковочных узлах, и происходит соединение атомов в прочные молекулы. Строго закономерное распределение этих «стыковочных узлов» на поверхности ядра возможно, только если ядра являются твердыми телами с определенной жесткой структурой для каждого химического элемента. Капля жидкости такой структуры иметь не может.

- 6) Если сравнить способы взаимодействия частиц в ядрах и взаимодействие атомов в кристаллической решетке твердых тел, то обнаруживаются определенные черты сходства.

Во-первых, в твердых телах атомы притягиваются друг к другу ван-дер-ваальсовыми силами; в то же время молекулярно-кинетическая сила теплового движения атомов не позволяет им соединиться и удерживает их на некотором расстоянии друг от друга. И в ядрах атомов составляющие их нуклоны, то есть протоны и нейтроны, притягиваются друг к другу ядерными силами пи-мезонного взаимодействия, но не склеиваются, а держатся в среднем на определенном расстоянии за счет кинети-

ческого движения. Причем скорость этого движения гораздо больше, чем скорость движения атомов и приближается к световой, а количество соударения нуклонов друг с другом достигает 10^{21} в секунду (Ферми. 1951). Взаимодействия нуклонов в ядрах атомов и атомов в твердых веществах различаются только тем, что кроме кинетических сил отталкивания, существуют и дальнодействующие электрические силы отталкивания друг от друга положительно заряженных протонов. Но ядерные силы притяжения настолько их превосходят, что отталкивающий эффект электрических сил в зоне действия ядерных сил почти не заметен.

Во-вторых, в твердых веществах (как и в жидких) поверхностный слой является разуплотненным. В ядрах атомов нуклоны также образуют разуплотненный поверхностный слой толщиной 2,4 Ферми (1 Ферми = 10^{-13} см), а во всем остальном объеме ядра плотность нуклонов, также как и в твердом теле является постоянной (Ферми, 1951; Ландау и др., 1955) (рис. 50). Значит, здесь также действуют поверхностные силы, и, в первую очередь Т-СРПС.

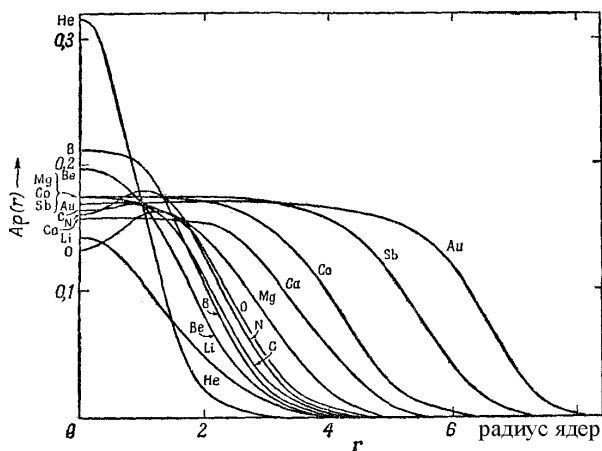


Рис. 50. Распределение плотности в ядрах различных элементов

- 7) Следует обратить внимание на то, что ядерные частицы находятся в состоянии постоянного отталкивания электрическими силами. Подобными же дальнодействующими силами, но только молекулярно-кинетическими, отталкиваются друг от

друга атомы в поверхностном слое жидких и твердых веществ, создавая разуплотненный слой, как показано мной выше. Б.В.Дерягиным (1986) установлено, что поверхностный слой имеет некоторые черты твердого тела, то есть способен также подвергаться деформациям сдвига и, значит, способен образовывать подобие трещин. По моему мнению, свойства твердого тела ему придает Т-СРПС, которая как бы «надувает» этот слой подобно воздушному шарик, имеющему уже некоторые черты твердого тела по сравнению с ненадутым шариком. Нуклоны в ядрах атомов, хотя и связаны прочными ядерными силами стягивания, но в то же время поддерживаются дальнедействующими электрическими силами в состоянии постоянного дальнедействующего отталкивания, как в состоянии надутого воздушного шарика. Поэтому, как и поверхностному слою жидких веществ, им должны быть присущи свойства твердого тела и деформации сдвига. Значит, даже если ядро имеет некоторые свойства жидкой капли, то механизм его деления можно рассматривать на основе твердотельной модели как деформации сдвига.

- 8) Как уже отмечалось, ядерные силы напоминают химические в твердых телах, так как обладают определенной «валентностью», то есть наиболее устойчивые образования получаются при определенном числе взаимодействующих частиц.
- 9) Ученые-ядерщики отмечают, что при определенных энергетических состояниях «ядерное вещество напоминало бы скорее жидкость или твердое тело» (Престон, 1964, с. 185). Значит, они не отвергают возможность твердотельного фазового состояния ядер атомов.
- 10) Делению подвержены также ядра легких элементов, состоящих всего лишь из нескольких нуклонов. Например, ядро лития, состоящее из 3 протонов и 4 нейтронов, при ударе о него протоном делятся на две альфа-частицы, каждая из которых состоит из четырех нуклонов. Вряд ли возможно представить себе такие ядра в процессе их деления в виде капель жидкости.

Все же главным доводом в пользу твердотельной модели является то, что с ее помощью можно просто объяснить разгон осколков деления до громадных скоростей почти на всем интервале действия электрических сил. Это ее главное достоинство по сравнению с капельно-жидкой моделью.

Ориентировочно можно оценить предполагаемое различие в длине разгона электрическими силами осколков по капельно-жидкой и твердотельной моделям. Если ядерные силы действуют на расстоянии равном среднему расстоянию между нуклонами, которое, по Л.Д.Ландау (1955), равно примерно 1,8 Ферми, радиус ядра урана равен 10 Ферми (Элтон, 1962), радиус действия электрических сил условно принят в 1,5 раза больше радиуса ядра (15 Ферми), то по твердотельной модели при образовании трещины диаметром 1,8 Ферми, за пределами которого ядерные силы перестают действовать, для разгона электрическими силами остается часть радиуса их действия примерно в 13 Ферми, то есть примерно $\frac{6}{7}$ этого радиуса. В случае капельно-жидкой модели (см. рис. 48) для разгона осколков остается только около половины радиуса действия электрических сил. Учитывая, что действие электрических сил наиболее резко возрастает на коротких расстояниях по экспоненциальной кривой (Айзенбуд и др., 1959), можно предполагать, что начальная величина этой силы по твердотельной модели во много раз превосходит аналогичную величину по капельно-жидкой модели на соответствующих интервалах радиуса ее действия.

В соответствии с этим ядро атома можно представить себе как твердый кристалл с укладкой в нем нуклонов в определенном пока еще неизвестном порядке. Как и в твердом теле нуклоны можно представлять себе в виде твердых шаров плотно уложенных с определенным типом кубической или гексагональной упаковки. Размеры этих твердых шаров – не истинные размеры нуклона, их радиус равен радиусу самого нуклона плюс радиус свободного пространства, которое поддерживается между ними за счет их кинетического движения и соударения (как в твердых телах). Следует отметить, что сами нуклоны занимают всего лишь 2 % от объема ядра, остальное приходится как раз на это свободное пространство (Ландау и др., 1955). На поверхности ядра, как и на поверхности твердого тела, имеется разуплотненный поверхностный слой, созданный за счет скачкообразного выскакивания нуклонов, которые в результате флуктуаций приобрели избыточную кинетическую энергию. Поэтому механизм деления ядер тяжелых элементов, и в первую очередь деления урана, можно представить на основе твердотельной модели следующим образом.

Когда нейтрон ударяет о ядро урана, то, захватываясь ядром и включаясь в его состав, он создает в ядре определенную деформацию сдвига, то есть смещает несколько ближайших нуклонов со своих мест вдоль некоторой плоскости, как бы вдавливая их

вовнутрь. Значит, как и при образовании трещины сдвига в твердом теле, стенки этой начальной трещины начинают отталкиваться друг от друга поперек направления удара за счет кинетической энергии движения нуклонов, плотная упаковка которых нарушена в результате сдвига. При этом появляются две свободные поверхности; нуклоны начинают совершать скачки в сторону от этих поверхностей и этим еще более раздвигают стенки трещины, что ведет к дальнейшему удлинению и саморазвитию трещины и она рассекает весь объем ядра на две части. Трещина отделяет и отодвигает эти части ядра за пределы расстояния действия ядерных сил притяжения. Кинетическая сила отталкивания, участвующая в образовании трещины, гораздо больше ядерных сил. Это видно хотя бы из того, что данная сила удерживает отдельные нуклоны в ядре на значительном расстоянии друг от друга, не позволяя им склеиваться. После того как две половинки ядра вдоль трещины оказались за пределами действия ядерных сил, начинается действие электрических сил отталкивания, которые являются гораздо более дальнедействующими, а вблизи ядра они просто подавлялись ядерными. Приобретая свободу, электрические силы разгоняют осколки ядра до больших скоростей на всем интервале их действия, создавая этим огромную кинетическую энергию.

В связи с этим я хочу высказать некоторые свои соображения о превращениях массы в энергию в соответствии с известной формулой А.Эйнштейна $E=mc^2$. Строго говоря, никакого превращения массы в энергию или энергии в массу здесь не происходит, то есть масса никуда не исчезает, хотя энергия действительно возникает. Ее возникновение связано с описанным механизмом деления ядер. Ядра при ударе о них какой-либо частицей разбиваются на осколки, которые затем разгоняются электрическими (кулоновскими) силами отталкивания до огромных субсветовых скоростей, которые и представляют собой непосредственное проявление ядерной энергии, выделяющейся при ядерных превращениях. Большая скорость движения осколков создает высокую температуру при ядерных взрывах, так как известно, что температура определяется в первую очередь скоростью движения частиц: чем выше скорость, тем выше температура. Суммарная масса вещества, то есть частиц, в целом не изменилась, просто одна частица разбилась на несколько меньших осколков. Формула Эйнштейна характеризует только то, что в природе любое вещество обладает предельно большой энергией, равной mc^2 , то есть той энергией, которую приобретает какая-либо частица, движущаяся со скоростью света. Выше этой скорости в природе ничто не способно дви-

гаться. В принципе, любая частица, составляющая ядра атомов может двигаться со скоростью света или близкой к ней. Значит, например, в любой кастрюле или табуретке, состоящих из этих частиц, потенциально заключена такая энергия. Если бы все частицы, составляющие эти предметы, были способны испытывать ядерные превращения и разгоняться до световых скоростей, то предметы выдали бы всю заключенную в них энергию, создав ядерный взрыв огромной силы. Но двигаться со скоростью света могут только наиболее легкие частицы – электроны, позитроны, нейтрино. Более тяжелые частицы, например, осколки ядер атомов урана, при делении разлетаются со скоростью только 100 тыс. км/час, что в три раза меньше скорости света. Еще меньше вероятность приобрести большие скорости для более тяжелых частиц, и тем более для кастрюли и табуретки. Это известно из теории теплового движения атомов и молекул: более тяжелые двигаются медленнее, чем более легкие, имея одинаковую энергию, в соответствии с законом Максвелла.

Следовательно, хотя любое вещество в природе потенциально обладает огромной энергией, реально эту энергию высвободить, да и то только частично, удастся только при делении ядер тяжелых элементов, в первую очередь урана. Это примерно так же как в газе, где все молекулы хаотично двигаются со скоростью около 500 м/с. Если все их направить в одну сторону, они создадут мощный поток ветра, все сметающий на своем пути. Но фактически они двигаются хаотически равновероятно во все стороны, соударяются друг с другом, и эта их энергия остается скрытой для наблюдения, проявляясь только при повышении температуры, то есть при возрастании общей скорости их движения, в виде теплового расширения.

Я хочу высказать свои идеи о том, что энергия разгона половинок ядер тяжелых атомов, вероятно, и есть та сила, которая привела всю нашу Вселенную в движение от начального, вероятно когда то существовавшего периода тепловой смерти, при котором все частицы были почти неподвижны. Можно предположить, что в этот период в космосе существовали только первичные «строительные камни» – протоны и нейтроны или еще какие-либо устойчивые частицы, которые медленно двигались в пространстве и изредка соударялись между собой. Поскольку протоны имеют положительный заряд, а нейтроны заряда не имеют, то и соединения частиц в какие-либо сгустки сначала не могло произойти. Но в некоторых участках космического пространства возникали флуктуации в движении частиц, когда они в процессе соударения начинали

двигаться с более значительными скоростями. С этим может быть связано возникновение процессов обмена протонов и нейтронов заряженными частицами типа мезонов и возникновение в результате этого сил притяжения между нуклонами. Возможно, что на первом этапе силы притяжения были еще слабые, но уже достаточные, чтобы из рассеянных в пространстве нуклонов образовать их сгустки в виде достаточно плотных шариков. При взаимном соударении эти шарики раскалывались вдоль трещин, осколки отталкивались друг от друга, разгоняясь до более значительных скоростей, чем двигались сами шарики. Эти скорости были еще небольшие, поскольку и силы притяжения между нуклонами в шариках были также не велики. Но с началом такого процесса связан постепенный разгон частиц до все более и более значительных скоростей. С течением времени в миллиарды лет и в неограниченно большом объеме мирового пространства где-то эти скорости могли приближаться к скорости света. Тогда и началось образование настоящих ядер атомов и все связанные с этим ядерные процессы, в том числе и деление ядер атомов и разгон их осколков до субсветовых скоростей. Эти участки с высокоэнергичной материей постепенно расширялись, иницируя возникновение таких же высоких скоростей частиц в окружающих их пространствах, как бы поджигая содержащееся там вещество. Так в течение миллиардов лет возникало все большее количество атомов, которые группировались в виде пылевых туманностей, затем, сгущаясь, образовывали галактики, звездные системы и планеты. Вся Вселенная таким образом переходила из состояния тепловой смерти к той жизни, которую мы наблюдаем сейчас. Может, это и был период возникновения Большого взрыва, когда во Вселенной зарождались сгустки высокоэнергичного вещества, которые затем расширялись, создавая эффект разбегания галактик друг от друга? Вероятность образования таких сгустков так же мала, как вероятность образования молекулы ДНК в мировом океане на поверхности Земли в начале зарождения жизни. Но у природы есть огромное время и огромные пространства, которые делают эту вероятность вполне возможной, несмотря на самую ничтожно малую ее величину.

Следует отметить, что, по-видимому, именно деление ядер атомов и разгон их осколков до больших скоростей послужили первичным механизмом, который придал всем частицам большие скорости, а Вселенной – энергию движения и саморазвития. Никакого другого механизма ускорения движения частиц в природе нет. Например, термоядерная энергия этого сделать не может, так как она сама возникает только как следствие ядерной энергии. Она

возникает не за счет увеличения абсолютной скорости движения частиц, а за счет увеличения массы и, соответственно, энергии тех более быстрых частиц, которые уже существовали. По существу, Т-СРПС ядер атомов является тем своеобразным капсюлем-детонатором, который разрывает ядерные связи и инициирует взрывное разделение ядерных частиц и разгон их электрическими силами до больших скоростей, чем и придает энергию саморазвития Вселенной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные представления о молекулярной физике поверхности уверенно свидетельствуют о том, что в поверхностном слое веществ действует пока еще неизвестная науке сила, названная мной силой разуплотнения поверхностного слоя (СРПС) жидких твердых и газообразных веществ. Она является фундаментальным явлением природы, при участии которого осуществляются главные природные и технические процессы. Пока это только начало ее изучения. Необходимо представленные мной пока в качественном варианте научные идеи перевести в количественные на основе физико-математических расчетов, провести дополнительные эксперименты и более глубоко разработать эти представления специалистами в разных отраслях естественных и технических наук с целью использования их для практических целей. К этому я и приглашаю всех заинтересовавшихся данной проблемой.

В заключение перечислю основные разработанные мною новые научные идеи, на которые исследователям необходимо обратить внимание:

- 1) Механизмы образования температурной и осмотической составляющих СРПС.
- 2) Диффузия как результат соударения одноименных растворенных молекул внутри растворителя.
- 3) Молекулярно-кинетическое правило тепловых явлений при различных физико-химических (и ядерных) процессах.
- 4) Новое объяснение механизма возникновения поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии.
- 5) Молекулярно-кинетический механизм возникновения эффекта Джоуля – Томсона выше и ниже температур инверсии.
- 6) Гетерогенное горение как результат перехода поверхностного разуплотненного слоя из режима его возникновения ниже температуры инверсии в режим возникновения выше температуры инверсии (когда температура его повышается) в соответствии с эффектом Джоуля – Томсона.
- 7) Молекулярно-кинетическое объяснение эффекта Ребиндера и расклинивающего давления Дерягина на основе действия Т-СРПС.

- 8) Существование в тепловом движении молекул эффекта «прострела» наиболее быстрых сквозь массу более медленных.
- 9) Новое объяснение механизма выравнивания кинетических энергий теплового движения атомов и молекул разной массы в газах и жидкостях.
- 10) Молекулярно-кинетический механизм избирательной проницаемости мембран под действием Т-СРПС и О-СРПС.
- 11) Новое представление о молекулярно-кинетическом механизме возникновения осмоса на основе действия О-СРПС.
- 12) Микрородиффузионный каталитический эффект (МДК-эффект).
- 13) Твердотельная модель деления ядер атомов урана и роль Т-СРПС ядер в создании ядерной энергии.
- 14) Молекулярно-кинетический механизм образования трещин в твердых телах.
- 15) Новое объяснение причин сверхпроводимости электрического тока и сверхтекучести жидкого гелия.
- 16) Молекулярно-кинетический механизм создания гидрофильных и гидрофобных свойств поверхностей.
- 17) Механизмы действия Т-СРПС, О-СРПС и созданной ими поверхностной разуплотненной фазы веществ в различных природных и технических процессах.

Все эти идеи возникли в процессе разработки всего лишь одного простого представления о том, что в природных жидких, твердых и газообразных веществах (также и в ядрах атомов) существует сформированный тепловым кинетическим движением частиц (молекул, атомов, ионов, ядерных частиц) поверхностный разуплотненный слой, являющийся поверхностной разуплотненной фазой этих веществ, которая создается и поддерживается действием температурной (Т-СРПС) и осмотической (О-СРПС) составляющих силы разуплотнения, а затем сама она, обладая своеобразными свойствами, способствует созданию множества важнейших природных явлений, связанных с поверхностями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М.: Гостехиздат, 1947. 552 с.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- Айзенбуд Л., Вигнер Е. Структура ядра. М.: ИЛ, 1959. 178 с.
- Алексеев Б. В., Грушин И. Т. Процессы переноса в реагирующих газах и плазме. М.: Энергоатомиздат, 1994. 433 с.
- Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.
- Анфилов Н. А. Равновесная поликонденсация и строение силикатных расплавов // Геохимия. 1973. № 12. С. 1793–1800.
- Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. М. Гос. изд-во физ. мат. литературы, 1963. 472 с.
- Бабанская Л. Н., Васильев М. А., Городецкий С. Д. Исследования тепловых колебаний поверхностных атомов Ni (001) и Ni (111) // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 3. С. 38–44.
- Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1963. 102 с.
- Бгатов В. И., Ван А. В., Паничев А. М., Худяков Г. И. Поиск цеолитов методом «Олень». Новосибирск, 1985. 38 с.
- Бгатов В. И. Подходы к экогеологии. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1993. 221 с.
- Бгатов В. И. Минеральная среда и здоровье твое, мое и братьев наших меньших, или сладкие земли. Новосибирск, 1999. 71 с.
- Бергельсон Л. Д. Биологические мембраны. М.: Наука, 1975. 183 с.
- Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
- Блох А. М. Геологические следствия диссипативного состояния воды в микропространствах земных недр: Автореф. дис. ... д. г.-м. н. М.: ВИМС, 1981. 49 с.
- Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: Гостехиздат, 1953. 554 с.
- Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 685 с.
- Бор Н., Уиллер Дж. А. Механизм деления ядер. Избранные труды. Т. 2. М.: Наука, 1971. С. 299–349.

Бор Н., Боггильд Я., Лауритсен Т. Соотношение между скоростью и пробегом для осколков деления. Избранные труды. Т. 2. М.: Наука, 1971. С.355–358.

Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 303 с.

Бруш С. Дж. Развитие кинетической теории газов (Максвелл) // Джемс Клерк Максвелл. Статьи и речи. М.: Наука, 1968. С. 288–304.

Будтов В. П. Физико-химия полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.

Бэглин Дж., Поут Дж. Взаимодиффузия в системах металл-металл // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: Мир, 1982. С. 309–360.

Бэтчелор Дж. Броуновская диффузия гидродинамически взаимодействующих частиц // Гидродинамическое взаимодействие частиц в суспензиях. М.: Мир, 1980. С. 84–124.

Вальков Ф. А. Неорганическая химия. М.: Учпедгиз, 1963. 484 с.

Вант-Гофф Я. Г. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 541 с.

Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, Главная редакция химической литературы, 1936. 452 с.

Васильев М. А. Структура и динамика поверхности переходных металлов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 215.

Вильдермут К., Тан Я. Единая теория ядра. М.: Мир, 1980. 502 с.

Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 400 с.

Воронов И. Н. Физика конденсированного состояния. Новокузнецк: Сибирский гос. индустриальный ун-т, 2002. 448 с.

Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.

Гейзенберг В. Физика атомного ядра. М.: ОГИЗ; Гостехиздат, 1947. 172 с.

Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 550 с.

Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1969. 592 с.

Гершензон Е. М., Малов Н. Н. Курс общей физики. Электричество и магнетизм. М.: Просвещение, 1980. 223 с.

Гинзбург В. Л. Высокотемпературные сверхпроводники стали реальностью // Наука и жизнь. 1987. № 9. С. 18–25.

Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.

Гольдсмит В. Удар. Теория и физические свойства соударяющихся тел. М.: Изд-во литературы по строительству, 1965. 448 с.

Гупта Д., Кэмпбелл Д., Хо П. Диффузия по границам зерен // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: Мир, 1982. С. 163–250.

Дерягин Б. В. Молекулярная теория трения и скольжения // ЖФХ. 1934. Вып. 9. № 5.

Дерягин Б. В., Обухов Е. В. Аномальные свойства тонких слоев жидкостей // Коллоидный журнал. 1935. Т. 1., вып. 5. С. 385–398.

Дерягин Б. В., Сидоренков Г. П., Зубашенко Е. А., Киселева Е. А. Кинетические явления в граничных пленках жидкости. 1. Капиллярный осмос // Коллоидный журнал. 1947. Т. 9, № 5. С. 335–347.

Дерягин Б. В. Кусаков М. М. Свойства тонких слоев жидкостей и их влияние на взаимодействие твердых поверхностей // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1936. № 5. С. 741–752.

Дерягин Б. В., Кусаков М. М. Экспериментальные исследования сольватации поверхности в применении к построению математической теории устойчивости лиофильных коллоидов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1937. № 5. С. 1119–1152.

Дерягин Б. В., Титиевская А. С. Расклинивающее действие свободных жидких пленок и его роль в устойчивости пен // Докл. АН СССР. 1953. Т. 89, № 6. С. 1041–1044.

Дерягин Б. В., Кусаков М. М., Лебедева Л. О радиусе действия молекулярно-поверхностных сил и полимолекулярных сольватных (адсорбционных) слоях // Докл. АН СССР. 1939. Т. 23, № 7. С. 670–672.

Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Новое свойство жидкостей. Сверхплотная вода. М.: Наука, 1971. 175 с.

Дерягин Б. В., Киселева В. Д., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Течение незамерзающей воды в пористых телах // Вода в дисперсных структурах. М.: Химия, 1989. С. 101–115.

Дерягин Б. В. Что такое трение? М.: Изд-во АН СССР, 1963. 230 с.

Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 205 с.

Дерягин Б. В., Киселева В. Д., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Течение незамерзающей воды в пористых телах // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 101–115.

Джанколи Д. Физика. Т. 1. М.: Мир, 1989. 653 с.

Джапаридзе П. Н. Физико-химическая и энергетическая характеристика процесса образования поверхности конденсированных веществ. Тбилиси: Мецнаереба, 1976. 238 с.

Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.

Диксон М., Узбб Э. Ферменты. Т. 1. М.: Мир, 1982. 389 с.

Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И. Вант-Гофф. М.: Наука, 1977. 270 с.

Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. 440 с.

Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.

Думанский А. В. Гидрофильность коллоидов и связанной воды // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1937. № 5. С. 1165–1208.

Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 212 с.

Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 271 с.

Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 252 с.

Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.

Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973. 232 с.

Ершов Э. Д. Общая геокриология. М.: Недра, 1990. 559 с.

Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. Взаимодействие с участием расплавов. М.: Metallurgia, 1966. 708 с.

Железный Б. В. Об изменении плотности воды вблизи твердой поверхности // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 3. М.: Изд-во МГУ, 1974. С. 97–102.

Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 536 с.

Злочевская Р. И. Связанная вода в глинистых грунтах. М.: Изд-во МГУ, 1969. 175 с.

Злочевская Р. И., Королев В. А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. М.: Изд-во МГУ, 1988. 177 с.

Иванкин П. Ф., Назарова Н. И. Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрогенезисе, соле- и нефтеобразовании. М.: ЦНИГРИ, 2001. 200 с.

Калашников С. Г., Замша О. И. Влияние температуры на дифракцию медленных электронов от поверхности монокристалла серебра // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. Вып. 12. С. 1408–1414.

Калашников С. Г. Влияние теплового движения на поверхностное рассеяние излучения в кристаллах // ЖЭТФ. 1943. Т. 13. Вып. 7–8. С. 295–305.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1994. 592 с.

Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 231 с.

Квливидзе В. И., Краснушкин А. В., Злочевская Р. И. Свойства поверхностных пленок и слоев воды // Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 48–67.

Каур И. Гупта В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 446 с.

Квливидзе В. И., Краснушкин А. В., Злочевская Р. И. Свойства поверхностных пленок и слоев воды // Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 48–67.

Кикоин А. К., Кикоин И. И. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976. 480 с.

Кириухин В. А., Коротков А. И., Шварцев С. Л. Гидрогеохимия. М.: Недра, 1993. 383 с.

Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1999. 287 с.

Клаузиус Р. Кинетическая теория газов // Основатели кинетической теории материи. М. -Л: ОНТИ, 1937. С. 39–165.

Ковалев Ю. Архитектура деревьев // Наука и жизнь. 1988. № 12. С. 147–150.

Корсунский М.И. Атомное ядро. М.: Изд-во научно-технической литературы, 1956. 428 с.

Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965. 414 с.

Котова М. С. Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин // Зап. Ленингр. Горн. ин-та. 1965. Т. 48, вып. 2. С. 88–97.

Крагельский И. В. Трение и износ. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.

Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1977. 525 с.

Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.

Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.

Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1954. 220 с.

Кульчицкий Л. И. Роль воды в формировании свойств глинистых пород. М.: Недра, 1975. 211 с.

Куриленко О. Д. Исследования коллоидных растворов по методу измерения диэлектрических постоянных. Автореф. докт. дис. Киев, 1970. 34 с.

Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.

Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971. 220 с.

Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 1969. 400 с.

Ландау Л. Д., Смородинский Я. Лекции по теории атомного ядра. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1955. 140 с.

Лифшиц В. Г., Репинский С. М. Процессы на поверхности твердых тел. Владивосток: Дальнаука, 2003. 702 с.

Ломоносов М. В. Попытка теории упругой силы воздуха (1745 г.) // Основатели кинетической теории материи. М.: ОНТИ, 1937. С. 19–30.

Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 343 с.

Максвелл Д. К. Пояснение к динамической теории газов // Основатели кинетической теории материи. М.; Л.: ОНТИ, 1937.

Максвелл Д. К. Молекулы // Статьи и речи. М.: Наука, 1968. С. 71–90.

Максимов Е. Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 10. С. 1033–1061.

Марадулин А. А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.

Матвеев А. Н. Молекулярная физика. М.: Наука, 1987.

Минцер Э. Ф. О полимеризационной природе механизма рудоотложения // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1967. № 5. С. 40–47.

Молекулярная биология клетки. М.: Мир, 1994. 515 с.

Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.

Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002. 290 с. /под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисамоса).

Нарсеев В. А. Роль полимеризации расплавов и гидротермальном переносе вещества // Вестн. АН КазССР. 1964. № 8. С. 42–49.

Некрасов Б. Б. Учебник общей химии. М.: Химия, 1981. 560 с.

- Неорганические полимеры. М.: Мир, 1965. 435 с.
- Нестеренко Б. А., Снитко О. В. Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников. Киев.: Наукова думка, 1983. С. 263.
- Нестеренко Б. А., Ляпин В. Г. Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках. Киев.: Наукова думка, 1990. 152 с.
- Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 291 с.
- Овчаренко Ф. Д., Тарасевич Ю. И. Состояние связанной воды в дисперсных силикатах // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. 288 с.
- Огенко В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. Теория колебаний и переориентации поверхностных групп атомов. Киев: Наукова думка, 1991. 352 с.
- Олодовский П. П. Об эффекте изменения плотности дисперсной среды в системе твердое тело — адсорбированная вода — жидкость // Инж. физ. журн. 1974. Т. 27. Вып. 4. С. 604–612.
- Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963.
- Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлева А. Г. Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1961. 242 с.
- Полак Л. Людвиг Больцман и развитие молекулярно-кинетической теории газов и статистической механики // Больцман. Избранные труды. М.: Наука, 1984. С. 476–559.
- Полторак О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во МГУ, 1968.
- Померанцев В. В., Арефьев К. М., Ахмедов Д. Б. и др. Основы практической теории горения. Л.: Энергия, 1973. 263 с.
- Поут Дж., Ту К., Мейер Дж. Глава 1. Общий обзор // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции//. М.: Мир, 1982. С. 7–16.
- Праттон М. Введение в физику поверхности. Ижевск: РХД, 2000. 256 с.
- Пригожин И. Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 358 с.
- Престон М. Физика ядра. М.: Мир, 1964. 547 с.
- Пригожин И. Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 358 с.
- Равич М. Б. Поверхностное горение. М. -Л.: Наука, 1946. 325 с.
- Райдил Э. Химия поверхностных явлений. Л.: ОНТИ, Химтеоретиздат, 1936. 420 с.

Репинский С.М. Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Наука, 1993. 151 с.

Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.

Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.

Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. М.:Химия, 1967. 388 с.

Русанов А. И., Левичев С. А., Пшеницын В. И. Термодинамическое и эллипсометрическое исследование толщины поверхностных слоев жидких растворов // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Вып. 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. С. 3–20.

Савельев И. В. Курс общей физики и термодинамика. М.: Наука; Физматлит, 1998. 208 с.

Смирнов Н. Н., Зверев И. Н. Гетерогенное горение. М.: Изд-во МГУ, 1992. 446 с.

Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.

Смирных А. Севастополь и флот – две руки, два плеча // Родина. – 1955. № 3–4. С. 1–7.

Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967. 191 с.

Ферми Э. Ядерная физика М.: ИЛ, 1951. 343 с.

Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 290 с.

Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.

Франкфурт У. И. Роль Максвелла в развитии кинетической теории газов // Джемс Клерк Максвелл. Статьи и речи. М.: Наука, 1968. С. 369–377.

Френкель Я.И. Электрокапиллярная теория расщепления тяжелых ядер медленными нейтронами // ЖЭТФ. 1939. Т.9, вып. 6. С. 641–653.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей Л.: Наука, 1975. 592 с.

Хабаров В. Н., Русанов А. И., Кочурова Н. Н. Автоадсорбция и поверхностная энтропия жидкостей. 3. Вода // Коллоидный журнал. 1976. Т. 38. С. 130–125.

Хазанович Т. Н. Влияние гидродинамического взаимодействия на межмолекулярный вклад во времена магнитной релаксации в жидкостях // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176, № 3. С. 560–563.

Хан Б. Х., Быков И. И., Кораблин В. П., Ладохин С. В. Затвердевание и кристаллизация каменного литья. Киев: Наукова думка, 1969. 163 с.

Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.

Хилл Т. Статистическая механика. М: ИЛ, 1960. 485 с.

Чураев Н. В. Капиллярный осмос в растворах неэлектролитов в тонких порах // Коллоидный журнал. 1980. Т. 42, № 2. С. 295–299.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.

Шабалин Л. И. Новый принцип объяснения зарождения жильных месторождений и кислых магматических пород на основе механизма диффузионного флюидозамещения // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1995. № 4. С. 118–126.

Шабалин Л. И. Микропородиффузионный физический эффект. Экспериментальное подтверждение гипотезы и роль в образовании магматических пород и рудных тел // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1995. № 1. С. 55–63.

Шабалин Л. И. Геологический пример механизма диффузионного флюидозамещения при зарождении магматически подобных жильных месторождений // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1997. № 1. С. 79–89.

Шабалин Л. И. Система самоорганизации природы. Новосибирск, 1998. 235 с.

Шабалин Л. И. Как саморазвивается живая и неживая природа. Томск: Изд-во ТГУ, 1999. 135 с.

Шабалин Л. И. Способ стабилизации грунтового массива в сейсмически опасных районах: Патент РФ № 2140492, приоритет от 24. 06. 98 // Изобретения. 1999. № 30. С. 393.

Шабалин Л. И. Новые идеи о генезисе эндогенных месторождений и магматических пород // Проблемы металлогении юга Западной Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1999. С. 67–70.

Шабалин Л. И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды как фундаментальное явление природы, создающее обмен веществ (заявка на открытие). Новосибирск, 2000. 151 с.

Шабалин Л. И. Новое объяснение формирования дифференцированной земной коры — механизм диффузионного флюидозамещения // Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 138–140.

Шабалин Л. И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды как фундаментальное явление природы, создающее обмен ве-

ществ // Среда и жизнь в геологическом прошлом. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ, ОИГГиМ, 2000. С. 25–26.

Шабалин Л. И. Новое объяснение происхождения поверхностного слоя «связанной» воды и роль этого слоя в генезисе нефтяных месторождений // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 355–357.

Шабалин Л. И. Способ стабилизации грунтового массива в сейсмически опасных районах // Геомеханика в горном деле — 2000. Екатеринбург: Изд-во РАН, 2000. С. 166–167.

Шабалин Л. И. Запатентованный способ предотвращения катастрофических землетрясений // Междунар. конф. «Сопряженные задачи механики и экологии». Томск: Изд-во ТГУ, 2000. С. 213–214.

Шабалин Л. И. Способ предотвращения землетрясений путем искусственного изменения состава подземных вод в грунтовом массиве // Сейсмические опасности и воздействия. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. С. —87–89.

Шабалин Л. И. Гранитизация как результат действия механизма диффузионного флюидозамещения // Проблемы геологии и геохимии юга Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 2000. С. 176–179.

Шабалин Л. И. Сила разуплотнения поверхностного слоя жидких, твердых и газообразных веществ. Новосибирск, 2001. 192 с.

Шабалин Л. И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды и ее роль в формировании состава подземных вод // 2-я Всерос. науч. -практ. конф. «Научно-методические основы и практика регионально-гидрогеологического изучения и картографирования». Ч. 2. М.: ВСЕГИНГЕО, 2001. С. 47–50.

Шабалин Л. И. Микрородиффузионный каталитический эффект // Механизмы каталитических реакций. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. С. 351.

Шабалин Л. И. Основы молекулярно-кинетической концепции рудо- и магмообразования. Новосибирск, 2002. 204 с.

Шабалин Л. И. Важнейшая роль механизма диффузионного флюидозамещения в процессах рудо- и магмообразования // Современные проблемы формационного анализа, петрология и рудоносность магматических образований. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. С. 376–377.

Шабалин Л. И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды и ее роль в геологических процессах. Новосибирск, 2003. 254 с.

Шабалин Л. И. Микрородиффузионный каталитический эффект (МДК-эффект) — причина повышенной химической агрессивности поровых растворов // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. С. 128–130.

Шабалин Л. И. Роль силы разуплотнения поверхностного слоя воды (СРПС) в рельефообразующих процессах // Рельефообразующие процессы: теория, практика, методы исследования. Материалы XXVШ Пленума Геоморфологической комиссии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 285–286.

Шабалин Л. И. Ход размышления в процессе открытия силы разуплотнения поверхностного -слоя веществ (СРПС). Научный дневник за 1990–2004 гг. Новосибирск, 2004. 602 с. Имеется в ГПНТБ СО РАН 1 экз., а также представлено в интернете на сайте www.tietan.narod.ru/SHABALIN/

Шабалин Л.И. Поверхностный разуплотненный слой твердых веществ. Новосибирск, 2005. 123 с.

Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя веществ (СРПС) и ее роль в деформировании и разрушении твердых веществ и конструкций. Тезисы докладов Всероссийской конференции: «Деформирование и разрушение структурно-неоднородных сред и конструкций». Сиб. отд. РАН. Новосибирск. 2006. С.133.

Шабалин Л.И. Саморазвитие природы. Новосибирск, 2006. 164 с.

Шварцев С. Л. Общая гидрогеология. М.: Недра, 1996. 423 с.

Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: ИЛ, 1956. 528 с.

Шмидт В. В. Введение в физику сверхпроводников. М. МЦНМО. 2000. 402 с.

Шпеньков Г. П. Физикохимия трения. Минск: Университетское, 1991. 398 с.

Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.

Элтон Л. Размеры ядер. М.: ИЛ, 1962. 160 с.

Яворский И. А. Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов. Новосибирск: Наука, 1973. 254 с.

Anderson D. M., Low P. F. The density of water adsorbed by lithium-sodium- and potassium bentonite // Proc. Soil. Sci. Am. 1958. V. 22 (2). P. 99–103.

Anderson D. M., Leaning L., Sposito G. Volume changes a thixotropic sodium bentonite suspension during sol-gel-sol transition // Science. 1963. V. 141, № 3585. P. 1040–1041.

Anderson D. M. Colloid a. Interface Sci. 1967. — V. 25. P. 174–191.

Bradley W. F. Density of water sorbed on montmorillonite // Nature. 1959. Vol. 183, № 4675. P. 1614–1615.

Deeds C. T., van Olphen H. Density studies in clay-liquid system. 1. The density of water adsorbed by expanding clays // *Advances in chemistry series*. 1961. № 33. P. 332–340.

Derouane E. G., Andre J. M., Lucas A. A. A simple van-der-waals model for molecule-curved surface interactions in molecular-sized microporous solids // *Chemical physics letters*. 1987. Vol. 137, № 4. P. 336–340.

De Wit C. P., Arens P. L. Moisture content and density of some clay minerals and some remarks of the hydration patterns of clay // *Trans. 4 th Intern. Congr. Soil Sci.* 1950. Vol. 2. P. 59–62.

Hiller K. H. Pressure induced gel-sol transition in bentonite suspension // *Nature*. 1964. Vol. 201, № 4924. P. 1118–1119.

Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases. New York Academic press Inc., Publishers. 1952. 558 c.

Macey H. H. Clay-water relationships and the internal mechanism of drying // *Trans. Ceram. Soc.* 1942. Vol. 41. P. 73–121.

Martin P. T. Adsorption of clay waters // *Clay and clay minerals*. 1962. Vol. 11.

Meyer L. Über das Wesen des osmotischen Druckes // *Z. Phys chem*. 1890. Bd. 5. S. 23–27.

Mooney R. W., Keenan A. G., Wood L. A. Adsorption of water vapor by montmorillonites // *J. of Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74. P. 1367, 1371.

Nitzsche W. On the structure of the hydration bull of inorganic soil colloids // *Kolloid Z.* 1940. — Bd. 93. P. 110–116.

Shabalin L. I. Genesis of Initial Continental Earth's crust in the Precambrian // *International conference Early Precambrian. Genesis and evolution of the continental crust*. Moskow, 1999. P. 157–159.

Shabalin L. I. Molecular-kinetic force of decondensation of the superficial layer of water as a source of force for plants growth // *Biodiversity and dynamics of ecosystems in North Eurasia*. Novosibirsk, 2000. V. 2. P. 207–209.

Shabalin L. I. Force of decondensation of the superficial layer of liquid, solid and gaseous substances // *International conference «Fundamental bases of mechano-chemical technologies»*. Novosibirsk, 2001. P. 91.

Shabalin L.I. Microporodiffusional catalytic effect. //V1 Conference «Mechanisms of catalytic reactions. /Abstracts, volume 2. Novosibirsk, S.B. of RAS, 2002. P. 351.

Shabalin L. I. Superficial layer of liquid, solid and gaseous substances is the most important nanostructure, formed by action of the force of decondensation of the superficial layer (FDS-L) // *X APAM*

topical seminar and III conference «Materials of Siberia», Nanoscience and technology Proceeding. Novosibirsk, 2003. P. 74.

Shabalin L. I. New explanation of mechanism of frost heaving using the notion about action of the force of decondensation of superficial layer of substances// Permafrost engineering. Fifth International symposium. Proceedings. Vol. 3. Yakutsk, S. B. of RAS, 2003. P. 41–45.

Shabalin L. I. Role of the force of decondensation of the superficial layer of substances in sintering of solids // International conference «Mechanochemical syntesis and sintering». Abstracts. Novosibirsk: S. B. of RAS, 2004. P. 109.

Shabalin L.I. Micropore diffusion catalytic effect significance in water-rock interaction // Proceedings of the 11 th international symposium on water-rock interaction. New-York, USA, 2004.

Shabalin L. I. Mechanism of the diffusion fluid replacement and its role in ore and magma formation // 32 nd International geological congresse. Italy,2004. Session 99: Mineral thermodynamics, mineral equilibria and P-T — paths. Abstracts 99–39. Pt 1. P. 471.

Shabalin L.I. Force of decondensation of the superficial layer of substances – new idea in notions about surface forces. X||| th International conference «Surface forces». Moscow, 2006. Abstracts. P.139.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Часть I. ГАЗЫ	
Глава 1. СВЕДЕНИЯ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	5
1.1. Давление	5
1.2. Температура	6
1.3. Вязкость.....	19
Глава 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОВ	22
2.1. Поведение поверхности газов около мгновенно появляющейся перегородки	22
2.2. Использование понятия о вероятностном контуре свободного пробега молекулы	24
2.3. Пример модели детской погремушки	28
2.4. Пример хаотического блуждания в зале людей, отталкивающихся друг от друга и от стенок	29
2.5. Модель образования «выдува» в снежном сугробе во время метели	30
2.6. Пример игры «вкруговую» или «в две стенки»	31
2.7. Представление о температурной составляющей силы разуплотнения поверхностного слоя газа (Т-СРПС).....	33
Часть II. ЖИДКОСТИ	
Глава 3. СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВАХ ЖИДКОСТЕЙ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ.....	35
3.1. Отличие жидкостей от газов	35
3.2. Тепловое движение молекул.....	36
3.3. Диффузия растворенных веществ.....	41
3.3.1. Неясность в диффузионной причине осмоса	42
3.3.2. Ошибка в молекулярно-кинетической теории диффузии, не позволившая дать удовлетворительного объяснения причины осмоса.....	48
3.3.3. Новое объяснение диффузии как осмотической силы, возникающей в результате соударения одноименных растворенных молекул.....	50

3.3.3.1. Анализ пути хаотического диффузионного движения отдельной растворенной молекулы	52
3.3.3.2. Важный аспект проблемы диффузии – различие в степени активности-пассивности движения диффундирующих молекул.....	58
3.3.3.3. Объяснение силового эффекта осмотического давления.....	59
3.3.3.4. Экспериментальное подтверждение явления диффузии как следствие соударения одноименных молекул	63
3.3.3.5. Формулировка нового правила в молекулярно-кинетической теории диффузии	66
Глава 4. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ	68
4.1. Поведение молекул жидкости на границе с газом, создающее действие Т-СРПС	68
4.2. Поведение молекул жидкости на границе с твердыми веществами	74
4.3. Роль в природных процессах Т-СРПС воды	78
4.3.1. Непосредственное действие самой Т-СРПС в период ее возникновения	78
4.3.2. Проявление в природных процессах свойств поверхностного слоя, созданных за счет действия Т-СРПС.....	82
4.4. Ошибка в современном объяснении поверхностного натяжения, не позволившая открыть Т-СРПС ранее	85
4.5. Приобретение поверхностным слоем за счет действия Т-СРПС некоторых свойств твердого тела	109
4.5.1. Формирование поверхностного натяжения как силы, противодействующей растяжению поверхностного слоя в продольном направлении.....	109
4.5.2. Формирование расклинивающего давления Дерягина как силы, противодействующей разрыву поверхностного слоя при его сжатии в поперечном направлении.....	110
4.5.3. Повышенная вязкость поверхностного слоя.....	116
4.5.4. Трение и сверхтекучесть жидкостей на границе с твердыми веществами	116
4.6. Явления гидрофильности и гидрофобности поверхностей.....	120
4.7. Экспериментальное определение Т-СРПС.....	123

4.8. Осмотическая составляющая СРПС (О-СРПС) воды	127
4.8.1. Существующие представления о диффузном или нерастворяющем слое связанной воды в контакте с твердыми веществами	127
4.8.2. Новое объяснение осмоса и осмотического давления	129
4.8.3. Объяснение возникновения О-СРПС	133
4.8.4. Микropодиффузионный каталитический эффект – МДК-эффект	137
4.8.4.1. Сущность МДК-эффекта	137
4.8.4.2. Объяснение причины направленного движения растворенных молекул к выходу из микропор	138
4.8.4.3. Ускорение химического взаимодействия растворенных молекул со стенками микропор	141
4.8.4.4. Экспериментальное подтверждение МДК-эффекта	148
4.9. Совместное одновременное действие Т-СРПС и О-СРПС воды	152
4.9.1. Создание механизма диффузионного флюидозамещения в земной коре	152
4.9.2. Содействие механизма диффузионного флюидозамещения заживлению ран и порезов в растениях и живых организмах	158
4.9.3. Регулирование роста растений и живых организмов до определенного размера, определяющего срок их молодости и старости	159
4.9.4. Избирательная проницаемость мембран в газах и жидкостях	163
Часть III. ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА	
Глава 5. ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	168
5.1. Кристаллическая структура	168
5.2. Тепловое движение атомов	170
Глава 6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ	171
6.1. Особенности теплового движения атомов на поверхности	171
6.2. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия	174

6.3. Температурная составляющая СРПС и ее роль в формировании поверхностных свойств твердых веществ	181
6.3.1. Т-СРПС твердых веществ.....	181
6.3.2. Механизм разрушения твердых веществ вдоль трещин	182
6.3.3. Испарение	185
6.3.4. Гетерогенное горение	187
6.3.5. Трение твердых тел.....	191
6.3.6. Плавление, спекание и геокриологические процессы.....	196
6.3.7. Растворение.....	200
6.3.8. Кристаллизация	202
6.3.9. Адсорбция и десорбция	204
6.3.10. Поверхностная диффузия	206
6.3.11. Гетерогенный и ферментный катализ	207
6.3.12. Сверхпроводимость электрического тока	213
6.3.13. Полупроводники.....	217
6.3.14. Наноструктуры	218
6.4. Роль Т-СРПС в ядерной физике как важнейшего механизма, способствующего делению ядер атомов	220
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	232
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	234

CONTENTS

INTRODUCTION	3
Part I. GASES	
Chapter 1. INFORMATION ABOUT KINETIC THEORY OF GASES THAT IS NECESSARY FOR UNDERSTANDING OF SURFACE PHENOMENA	5
1.1. Pressure	5
1.2. Temperature	6
1.3. Viscosity	19
Chapter 2. MOLECULAR PHYSICS OF GASES SURFACES	22
2.1. Behaviour of gases surface near instantly appearing partition	22
2.2. Using of notion about the probability contour of molecule free run	24
2.3. Example of model of baby rattle-box	28
2.4. Example of peoples chaotic wandering in a hall, where they are repulsing from each other and from the walls	29
2.5. Model of formation of the «blow off» in snow drift near a wall during snow storm	30
2.6. Example of the game «in around» or in «two chains»	31
2.7. Notion about temperature component of force of decondensation of superficial layer of gases (T-FDSL)	33
Part II. LIQUIDS	
Chapter 3. INFORMATION ABOUT VOLUME PROPERTIES OF LIQUIDS, WHICH IS NECESSARY FOR UNDERSTANDING OF SURFACE PHENOMENA	35
3.1. Distinction of liquids from gases	35
3.2. Thermal molecules motion	36
3.3. Diffusion of dissolved substances	41
3.3.1. Uncertainty in duffusional cause of osmosis	42
3.3.2. Mistake in molecular – kinetic theory of diffusion, which did not make possible to explain satisfactory the cause of osmosis	48
3.3.3. New explanation of diffusion as osmotic force, generated as a result of collision of one sort of dissolved molecules	50
3.3.3.1. Investigation of the way of chaotic motion of a one molecule in solution of a gas	52

3.3.3.2. Important aspect of diffusion – differences in extent of activity-passivity of diffusing molecules of a gas and of the molecules dissolved in it.....	58
3.3.3.3. Explanation of the force effect of osmotic pressure for diffusing gases	59
3.3.3.4. Experimental verification of diffusion phenomenon as a result of collision of a one sort of molecules of dissolved substances.....	63
3.3.3.5. Formulation of a new rule in molecular-kinetic theory of diffusion	66
Chapter 4. MOLECULAR PHYSICS OF THE LIQUID SURFACE	68
4.1. Behaviour of liquid molecules on the boundary with a gas, producing action of T-FDSL.....	68
4.2. Behaviour of liquid molecules on the boundary with solids.....	74
4.3. Role of T-FDSL of water in natural processes	78
4.3.1. Immediate action of T-FDSL during its appearing.....	78
4.3.2. Manifestation in the natural processes of the superficial layer properties, generated by the T-FDSL.....	82
4.4. Mistake in modern explanation of the surface tension, which has not allowed to discover T-FDSL before	85
4.5. Superficial layer has some properties of solid substances	109
4.5.1. Formation of surface tension as the force counteracting to stretching of the superficial layer lengthwise.....	109
4.5.2. Formation of the Deryagin's disjoining pressure? as the force counteracting rupture of the superficial layer during its compression in transverse direction	110
4.5.3. Higher viscosity of the superficial layer	116
4.5.4. Friction and superfluidity of liquids at the contact with solids	116
4.6. Hydrophilicity and hydrophobicity of surfaces	120
4.7. Experimental investigations of the T-FDSL	123
4.8. Osmotic component of FDSL (O-FDSL) of water.....	127
4.8.1. Existing notions about diffusional or non-dissolving layer of bonded water at the contact with solids	127
4.8.2. New explanation of the osmosis and osmotic pressure.....	129
4.8.3. Explanation of O-FDSL origin.....	133
4.8.4. Microporodiffusion catalytic effect (MDC-effect)	137
4.8.4.1. The essence of the MDC-effect	137

4.8.4.2. Explanation of the cause of directed motion of dissolved molecules to the exit of micropores	138
4.8.4.3. Acceleration of chemical interaction of dissolved molecules with micropore walls	141
4.8.4.4. Experimental verification of MDC-effect.....	148
4.9. Simultaneous and mutual action of the T-FDSL and O-FDSL	152
4.9.1. Generation of the mechanism of diffusional fluid replacement in the earth crust.....	152
4.9.2. Promoting of the diffusion fluid replacement mechanism to healing wounds and cuts in plants and alive organisms	158
4.9.3. Regulating of plants and alive organisms growth up to genit size? which controles time of their youth and old age.....	159
4.9.4. Selective permeability of membranes in gases and liquids	163
 Part III. SOLID SUBSTANCES	
Chapter 5. VOLUME PROPERTIES OF SOLIDS	168
5.1. Crystalline structure.....	168
5.2. Termal molecule motion	170
 Chapter 6. MOLECULAR PHYSICS OF THE SURFACES OF SOLIDS.....	
6.1. Termal motion of atoms on the surface.....	171
6.2. Surface tension ans free surface energy	174
6.3. Temperature component of FDSL and its role in formation of surface properties of solids	181
6.3.1. T-FDSL of solids.....	181
6.3.2. Mechanism of breakage of solids along joints	182
6.3.3. Evaporation	185
6.3.4. Heterogeneous combustion	187
6.3.5. Friction of solids	191
6.3.6. Melting, sintering and geocryological processes	196
6.3.7. Dissolving	200
6.3.8. Crystallization	202
6.3.9. Adsorption and desorption	204
6.3.10. Surface diffusion.....	206
6.3.11. Heterogeneous and fermental catalysis.....	207
6.3.12. Superconductivity of electric current	213
6.3.13. Hulf-conductors	217

6.3.14. Nanostructures	218
6.4. Role of T-FDSL in nucleus physics as most important mechanism, promoting division of atomic cores.....	220
CONCLUSION	232
REFERENCES	234

**В Интернете на сайте Л.И.Шабалина
www.tietan.narod.ru/SHABALIN/
представлены следующие книги автора:**

1. Шабалин Л.И. Система самоорганизации природы. Новосибирск, 1998. 235 с.
 2. Шабалин Л.И. Как саморазвивается живая и неживая природа. Томск: Изд-во ТГУ, 1999. 135 с.
 3. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды как фундаментальное явление природы, создающее обмен веществ (заявка на открытие). Новосибирск, 2000. 151 с.
 4. Shabalin L.I. Force of decondensation of the superficial layer of water as fundamental phenomenon, producing exchange of substances (claim for discovery). 2000. 145 p. (author's translation from russian, unpublished).
 5. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя жидких, твердых и газообразных веществ. Новосибирск, 2001. 192 с.
 6. Шабалин Л.И. Основы молекулярно-кинетической концепции рудо- и магмообразования. Новосибирск, 2002. 204 с.
 7. Шабалин Л.И. Сила разуплотнения поверхностного слоя воды и ее роль в геологических процессах. Новосибирск, 2003. 254 с.
 8. Шабалин Л.И. Поверхностный разуплотненный слой твердых веществ. Новосибирск, 2005. 125 с.
 9. Шабалин Л.И. Ход размышления в процессе открытия силы разуплотнения поверхностного слоя веществ. Научный дневник за 1990–2005 гг. 630 с. Не опубликована. Имеется в ГПНТБ СО РАН 1 экз и на сайте.
 10. Шабалин Л.И. Саморазвитие природы. Новосибирск, 2006. 164 с.
-

Научное издание
Леонид Иванович Шабалин

ВВЕДЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНУЮ ФИЗИКУ ПОВЕРХНОСТИ

Редактирование Т.А.Ворониной
Компьютерная верстка М.В.Тонкалем

Подписано в печать 12.04.07. Формат бумаги 60х90/16.
Уч.-изд. л. 16,0. Заказ 1613. Тираж 300 экз.
Ротапринт СНИИГГиМСа (лиц. №020297 от 23.06.97)
630091, Новосибирск, Красный проспект 67