Молекулы, сосиски и алмазы

А.СТАСЕНКО

Алмаз – чистый углерод, встречающийся в прозрачных кристаллах от мелких зерен, видимых лишь в микроскоп, до кристаллов массой в 3000 карат (600 г).

...Согласно преданию, знаменитый «Коинур», или «Гора света», отнятый у короля Лахора английскими войсками,.. принадлежал королю Карна уже за 3 тыс. лет до н.э.

А.Ферсман. Рассказы о самоцветах

Как известно, потенциальная энергия взаимодействия двух точечных зарядов обратно пропорциональна расстоянию между ними (этот факт тесно связан с законом Кулона):

$$W_p \sim \frac{q_1 q_2}{r}.$$

Если знаки зарядов противоположны, потенциальная энергия отрицательна – имеет место притяжение, а зависимость $W_p(r)$ можно изобразить в виде бесконечно глубокой потенциальной «ямы» (рис.1; штриховая линия).

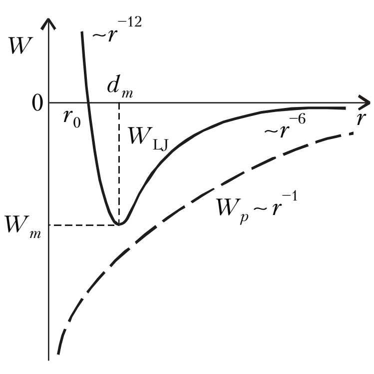

Рис. 1

Нейтральные молекулы тоже взаимодействуют друг с другом. На расстояниях r, значительно превосходящих их характерный размер d_m, они испытывают взаимное притяжение – поэтому газы и могут конденсироваться. При попытке же сблизить молекулы так, чтобы r стало меньше d_m, возникает сильное отталкивание – поэтому жидкости слабо сжимаемы. Значит, радиальная зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух нейтральных молекул должна состоять из двух ветвей: резко падающей вблизи начала координат и затем плавно растущей и приближающейся к оси абсцисс (рис.1; сплошная кривая). Ясно, что в такой ситуации должно существовать значение межмолекулярного расстояния $r = d_m$, соответствующее минимуму потенциальной энергии W_m – дну той самой потенциальной ямы, куда стремятся «свалиться» молекулы, образуя конденсированное вещество.

Физики придумали много зависимостей потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними. Одна из них – потенциал Леннарда–Джонса – имеет вид

$$W_{LJ} = 4W_m\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right). \qquad (*)$$

В этом случае можно найти минимум функции и получить значение характерного размера молекул: $d_m = r_0\sqrt[6]{2}$. Поскольку в наших обозначениях r есть расстояние между центрами молекул, то d_m можно назвать диаметром молекул, а тогда их «собственный радиус» равен $d_m/2$.

Если молекула находится в глубине газа или конденсата, вдали от его границ, то она со всех сторон окружена другими молекулами. Однако если молекула расположена у поверхности конденсата, то у нее число соседей, а значит, и молекулярных связей, меньше, чем у молекул в глубине. Поэтому потенциальная энергия таких молекул будет другой.

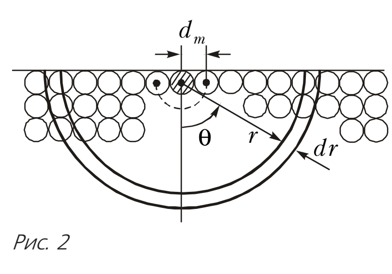

Рис. 2

Рассмотрим одну из поверхностных молекул (заштрихована на рисунке 2) и найдем энергию ее взаимодействия со всеми остальными молекулами, заполняющими полупространство. Используя очевидную симметрию задачи, выделим шаровой слой, ограниченный полусферами с радиусами r и $r + dr$. Сколько молекул dN содержится в этом слое? Объем слоя равен $2\pi r^2 dr$, концентрация молекул равна $n = \rho/m$ (ρ – плотность жидкости, m – масса одной молекулы), тогда

$$dN = \frac{\rho}{m} \cdot 2\pi r^2 dr .$$

Пусть потенциал парного взаимодействия описывается зависимостью (*). Тогда суммарная энергия взаимодействия выделенной нами молекулы со всем полупространством будет описываться легко вычисляемым интегралом:

$$W_\Sigma = \frac{\rho}{m} \cdot 4W_m \int_{d_m}^{\infty} \left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6} \right) \cdot 2\pi r^2 dr =$$

$$= 8\pi \frac{\rho}{m} W_m \left(-\frac{r_0^{12}}{9r^9} + \frac{r_0^6}{3r^3} \right)_{r=d_m}^{\infty} = -\frac{10}{9} \pi\rho \frac{W_m}{m} d_m^3 .$$

На каждую молекулу в поверхностном слое приходится площадь d_m^2. Следовательно, поверхностная плотность энергии равна по величине

$$w = \frac{10}{9} \pi\rho \frac{W_m}{m} d_m .$$

Подставим данные для воды: $m = 18 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}$ кг $\approx$ $\approx 3 \cdot 10^{-26}$ кг, $\rho = 10^3$ кг/м^3, $d_m \approx 3\,\text{Å} = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $W_m = 10^{-20}$ Дж и получим $w \approx 0{,}35$ Дж/м^2.

Но поверхностная плотность энергии есть величина порядка коэффициента поверхностного натяжения воды, который при комнатных условиях равен $\sigma = 0{,}07$ Дж/м^2. Как видим, наша оценка, хотя и завышена, весьма удовлетворительна, если учесть грубость сделанных предположений.

Но при чем тут сосиски и алмазы? Очень даже при чем, и не только они. Например, существование капель воды тоже обеспечивается поверхностным натяжением. Так, капли дождя радиусом a, падая в атмосфере, сплющиваются аэродинамической силой сопротивления, равной силе тяжести (в установившемся режиме). Приравнивая эту силу «восстанавливающей» силе поверхностного натяжения – порядка $2\pi a\sigma$, – получим оценку предельного радиуса капли:

$$m_\text{к} g \sim 2\pi a\sigma, \text{ где } m_\text{к} = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho ,$$

откуда

$$a \sim \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} = \sqrt{\frac{0{,}07 \text{ Дж/м}^2}{10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 10 \text{ м/с}^2}} \approx 2{,}6 \text{ мм},$$

что вполне реально (понаблюдайте за летним ливнем).

Это поверхностное натяжение в случае кривой поверхности вызывает дополнительное давление внутри объема жидкости. Рассмотрим небольшой участок цилиндрической поверхности с радиусом кривизны R_1 и центральным углом $\Delta\alpha$ (рис.3,*а*). Если его длина l, то на каждую сторону действует сила, равная σl. Результирующая сила, как легко понять из рисунка 3,*б*, направлена к центру кривизны и равна

$$\Delta F = 2\sigma l \cdot \operatorname{tg}\frac{\Delta\alpha}{2} \approx \sigma l \Delta\alpha.$$

Учитывая, что длина дуги Δs связана с радиусом кривизны

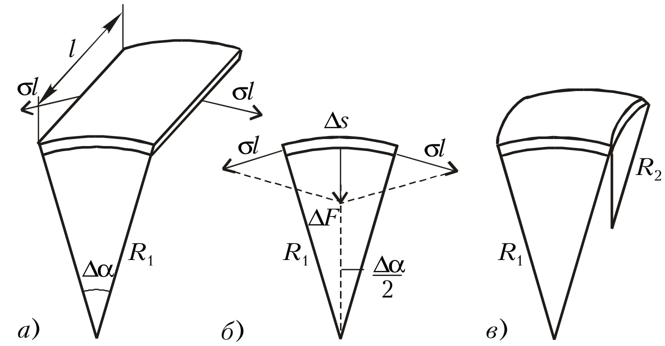

Рис. 3

соотношением $\Delta s = R_1 \Delta\alpha$, получим

$$\frac{\Delta F}{l \Delta s} = \frac{\sigma}{R_1} .$$

Но это ведь давление!

Понятно, что если участок поверхности не цилиндрический, а искривлен еще и в другой плоскости (радиус кривизны R_2; рис.3,*в*), то получим большее давление:

$$p_\text{L} = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

(здесь индекс «L» подчеркивает наше уважение к Лапласу, чьим именем называют это избыточное давление под изогнутой поверхностью).

Из последней формулы ясно, например, почему сосиски при долгом кипении лопаются вдоль, а не поперек: натяжение их оболочки на цилиндрическом участке меньше, чем на сферических закруглениях, а давление содержимого можно считать постоянным во всех направлениях. Так же ведут себя и длинные газгольдеры – устройства для приема, хранения и выдачи газа.Конечно, в этих случаях поверхностное натяжение обеспечивается оболочкой сосиски или газгольдера.

А что же алмазы? Как известно, для их получения требуются высокие температуры и давления. Оказывается, и здесь на помощь приходит лапласовское давление. Оценим, какого размера алмаз можно получить из расплавленного углерода. Примем $\sigma = 5$ Дж/м^2, $p = 60 \cdot 10^3$ атм. Считая частицу сферической ($R_1 = R_2 = a$), из выражения для добавочного давления получим

$$a = \frac{2\sigma}{p} = \frac{2 \cdot 5 \text{ Дж/м}^2}{6 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2} \approx 15 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 15 \text{ Å} .$$

Конечно, мелковатые алмазы, но для многих технологий весьма полезные.

Итак, варя сосиски и думая об алмазах, не теряйте чувства меры, ибо не напрасно один литературный герой как-то сказал, что бриллиант в тысячу карат – это пóшло.