

снижают  $\sigma_{12}$  и жидкость перемещается в том направлении, где адсорбция ПАВ на поверхности жидкости меньше (эффект Марангони — Гиббса).

Искривление поверхности раздела фаз приводит к изменению величины равновесного давления пара  $p$  над пей или растворимости твёрдых тел. Так, напр., над каплями жидкости  $p$  выше, чем давление насыщ. пара  $p_s$  над плоской поверхностью жидкости при той же темп-ре  $T$ . Соответственно растворимость  $s$  мелких частиц в окружающей среде выше, чем растворимость  $s_s$  плоской поверхности того же вещества. Эти изменения описываются Кельвина уравнением, полученным из условия равенства хим. потенциалов в смежных фазах в состоянии термодинамич. равновесия:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c}{c_s} = \exp\left(\frac{2\sigma_{12}V}{rRT}\right), \quad (4)$$

где  $V$  — молярный объём жидкости или твёрдого тела. Для шарообразных частиц  $r$  по абр. величине равно их радиусу. Положение или повышение  $p$  и  $c$  зависит, в соответствии с (4), от знака  $r$  ( $r > 0$  для выпуклых, и  $r < 0$  для вогнутых поверхностей). Так, в отличие от рассмотренного выше случая давление пара в пузырьке или над поверхностью вогнутого мениска понижено:  $p < p_s$ .

Ур-нис (4) определяет направление переноса вещества (от больших значений  $p$  и  $c$  к меньшим) в процессе перехода системы к состоянию термодинамич. равновесия. Это приводит, в частности, к тому, что крупные капельки (или частицы) растут за счёт испарения (расторжения) более мелких, а неровные поверхности (при условии постоянства межфазного натяжения) сглаживаются за счёт испарения (расторжения) выступов и заполнения впадин. Заметные отличия давления и растворимости имеют место лишь при достаточно малых  $r$  (для воды, напр., при  $|r| \leq 0,1$  мкм). Поэтому ур-ние Кельвина часто используется для характеристики состояния малых объектов (коллоидные системы, тонкопористые тела, зародыши новой фазы).

Капиллярная конденсация — процесс перехода пара в жидкость, заполняющую капилляры, щели или промежутки между частицами, с образованием вогнутых капиллярных менисков. Необходимое условие капиллярной конденсации — смачивание жидкостью поверхности конденсации, ей предшествует адсорбция молекул пара на поверхности. Степень заполнения капилляров или пористых тел капиллярно-конденсированной жидкостью описывается ур-нием Кельвина (подробнее см. в ст. Капиллярная конденсация).

Отрицат. капиллярное давление ( $\Delta p < 0$ ) может удерживать смачиваемые жидкостью частицы (рис. 3). Если частицы дисперсного тела не связаны прочно, возможна его объёмная деформация под действием капиллярных сил — капиллярная контракция. Так, напр., рост капиллярного давления при высушивании может приводить к значительной усадке материалов.

К. я. впервые были открыты и исследованы Леонардо да Винчи (Leonardo da Vinci), Б. Паскалем (B. Pascal) и Дж. Жюреном (J. Jurin) в опытах с капиллярными трубками. Теория К. я. развита в работах П. С. Лапласа (P. S. Laplace), Т. Юнга (Th. Young), И. С. Громеки и Дж. У. Гиббса (J. W. Gibbs).

*Lit.:* Громека И. С., Собр. соч., М., 1952; Ада м-сон А., Физическая химия поверхности, пер. с англ., М., 1979; Современная теория капиллярности, под ред. А. И. Русланова, Ф. Ч. Гудрича, Л., 1980; Дерягин, Б. В., Чураев Н. В., Смачивающие пленки, М., 1984; Роулинсон Д. Ж., Уидом Б., Молекулярная теория капиллярности, пер. с англ., М., 1986. Н. В. Чураев.

**КАПИЦЫ ЗАКОН** — эмпирич. правило, согласно к-рому электрич. сопротивление поликристаллич. образцов металлов в сильном магн. поле растёт пропорц. напряжённости магн. поля. Установлен П. Л. Капицей

в 1928 для Cu, Au и Ag. Напёл объяснение в теории гальваномагнитных явлений.

**КАПИЦЫ СКАЧОК ТЕМПЕРАТУРЫ** — явление в жидком гелии, состоящее в том, что при передаче теплоты от твёрдого тела к жидкому гелию (или обратно) на границе раздела возникает разность темп-р  $\Delta T$  [1]. Открыто П. Л. Капицей в 1941. В дальнейшем было установлено, что К. с. т. — общее физ. явление при низких темп-рах: он возникает на границе раздела любых разнородных сред (из к-рых, по крайней мере, одна — диэлектрик) при наличии теплового потока через границу (из одной среды в другую).

Скачок темп-ры  $\Delta T$  прямо пропорционален плотности теплового потока  $Q$  и обратно пропорционален  $T^3$ :

$$\Delta T = R_K Q = \frac{A}{T^3} Q, \quad (1)$$

где коэф.  $A$  зависит от упругости находящихся в контакте веществ, а также от характера обработки поверхности твёрдого тела. Величина  $R_K = A/T^3$  наз. сопротивлением Капиць или граничным тепловым сопротивлением.

На границе отожжёная медь — жидккий  ${}^4\text{He}$  при  $T = -0,1$  К и  $Q = 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>  $\Delta T = 2,4 \cdot 10^{-3}$  К. Т. о.,  $R_K = 2,4 \cdot 10^{-2}/T^3$  (м<sup>2</sup>К/Вт). Для др. металлов (при тех же условиях)  $R_K$  имеет близкие значения.

Теоретически показано (И. М. Халатников, 1952), что при низких темп-рах теплообмен между жидкостью и твёрдым телом осуществляется посредством тепловых фононов, а К. с. т. на границе возникает из-за сильного рассогласования импедансов акустических двух сред и малости критич. угла, в пределах к-рого фононы проходят из гелия в твёрдое тело [2].

Из законов отражения и преломления звука и граничных условий И. М. Халатниковым получено след. выражение для сопротивления Капиць на границе  ${}^4\text{He}$  — твёрдое тело:

$$R_K = \frac{D c_t}{\rho c} \cdot \frac{c_t^2}{T^3} \cdot \frac{15 \hbar^3}{2 \pi^2 h^4} \cdot \frac{1}{F}. \quad (2)$$

Здесь  $\rho$  и  $D$  — плотности жидкого гелия и твёрдого тела,  $c$  и  $c_t$  — скорость звука в гелии и скорость попечечного звука в твёрдом теле,  $F$  — ф-ция упругих констант сред (порядка единицы).

Экспериментально было установлено, что реальный теплообмен, особенно при  $T \approx 1-2$  К, происходит значительно лучше, чем это следует из акустич. теории. Так, напр., для границы медь —  ${}^4\text{He}$  при  $T > 1$  К теоретич. значение  $A = R_K T^3 = 5 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>К<sup>4</sup>/Вт, в то время как эксперим. значения  $A \approx (0,5-5) \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>К<sup>4</sup>/Вт. Значит, разброс эксперим. данных для одного и того же материала обусловлен сильной зависимостью сопротивления Капиць от состояния поверхности твёрдого тела: поверхностных шероховатостей и дефектов поверхности слоя, окислов и слоёв адсорбированного газа, механич., хим. и термич. обработки поверхности. Тепловое сопротивление меньше для грязных, деформированных образцов с травлённой и механически полированной поверхностью, оно существенно возрастает при отжиге, а также при очистке поверхности электро-полировкой и ионной бомбардировкой (при условии хранения образца до измерений в сверхвысоком вакууме). К. с. т. резко увеличивается на свежескошотых в жидком гелии поверхностях. От контактирующей жидкости ( ${}^4\text{He}$ ,  ${}^3\text{He}$  или их растворов) К. с. т. зависит слабо.

Температурная зависимость сопротивления Капиць вида  $R_K \sim A T^{-3}$  со значением коэф.  $A$ , близким к теоретическому для чистых металлов, хорошо выполняется при очень низких темп-рах (от 20 мК до 0,1—0,2 К) [3]. В этой области темп-р роль поверхностных дефектов ослабевает в связи с ростом длины волны тепловых фононов. Для технически чистых металлов и сплавов

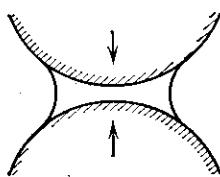


Рис. 3.