

## § 114. Поверхностное натяжение

Из элементарного курса физики известен ряд наблюдений и опытов, весьма убедительно доказывающих, что *тонкий поверхностный слой жидкого тела находится в особом состоянии, напоминающем состояние натянутой резиновой перепонки.*

Подобно тому как в каждой точке натянутой нити действует сила натяжения, направленная вдоль нити, так в натянутой ленте действует подобная же сила, но приложенная не в одной точке, а распределенная по всей ширине ленты; поэтому естественно измерять напряженность этой силы той величиной натяжения, которая приходится на  $1\text{ см}$  ширины ленты. Если речь идет не о ленте, а о перепонке или пленке, натянутой равномерно по всем направлениям, то на каждый линейный сантиметр, взятый по любому направлению в поверхности пленки, будет действовать сила, характеризующая своей величиной степень натянутости пленки; сила эта действует перпендикулярно к тому отрезку в  $1\text{ см}$ , в точках которого она приложена, и, кроме того, она является касательной к поверхности пленки. Такая сила, рассчитанная на единицу длины, называется *поверхностным натяжением*; размерность поверхностного натяжения будет *дин/см*, или (если умножить числитель и знаменатель на  $\text{см}$ )  $\text{эрг/см}^2$ ; таким образом, поверхностное натяжение можно рассматривать также как некоторую энергию, отнесенную к единице площади поверхности.

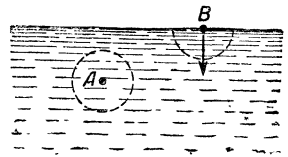


Рис. 222. К пояснению возникновения поверхностного натяжения.

Объясним поверхностное натяжение, основываясь на молекулярной теории. Атомы всех веществ состоят из положительных и отрицательных электрических зарядов. Заряды одной молекулы, взаимодействуя с зарядами другой, дают некоторое суммарное действие. С увеличением расстояния между молекулами это суммарное действие одной молекулы на другую быстро убывает, становясь незаметным, если расстояние между молекулами составляет около  $10^{-7}\text{ см}$  (*радиус молекулярного действия*).

Следует заметить, что среднее расстояние между молекулами в жидкостях для разных жидкостей в большинстве случаев имеет величину от  $3 \cdot 10^{-8}$  до  $8 \cdot 10^{-8}\text{ см}$ . Радиус молекулярного действия немногим превосходит среднее расстояние между молекулами жидкости.

Вообразим молекулу  $A$  (рис. 222), лежащую под поверхностью жидкости глубже чем на  $10^{-7}\text{ см}$ . Она движется поступательно и вращательно, при этом она окружена со всех сторон другими молекулами, и действие этих молекул на молекулу  $A$  сводится в каждый данный момент к некоторому суммарному эффекту. Однако, если

мы подытожим этот суммарный эффект за конечный промежуток времени (например, за 1 сек.), то в результате получим почти нуль, потому что за конечный промежуток времени наша вращающаяся молекула почти наверное подвергалась одинаковому воздействию по всем направлениям. Совсем иное будет с молекулой  $B$ , находящейся на поверхности жидкости: такая молекула будет испытывать воздействия, исходящие лишь от молекул, лежащих глубже нее и рядом с ней. Ясно, что за конечный промежуток времени, поскольку рассматриваемая молекула не упадет глубже под поверхность, она в итоге будет испытывать силу, стремящуюся втянуть ее вглубь, другими словами, силу, нормальную к поверхности жидкости.

Очевидно, что для перемещения какой-либо молекулы из глубины жидкости на поверхность требуется примерно такая же затрата энергии против сил молекулярного поля, как и на удаление молекулы с поверхности. Поэтому, *если мы отнесем теплоту испарения жидкости к одной молекуле и возьмем половину получившейся величины*, то это даст нам приблизительное представление о том, *насколько энергия поверхностной молекулы превышает энергию молекулы внутри жидкости*.

Поверхностная молекула  $B$  в среднем ориентирована довольно определенным образом: она обращена к массе жидкости одной из тех своих сторон, которые всего более поддаются притягивающему воздействию со стороны остальной массы жидкости. Следовательно, в поверхностном слое толщиной около  $10^{-7}$  см молекулы расположены в общем параллельно друг другу (конечно, хаотическое движение молекул заставляет то ту, то другую поверхностную молекулу перемещаться вглубь, причем ее место занимают молекулы, пришедшие из глубины).

Итак, мы видим, что поверхностный слой жидкости толщиной примерно  $10^{-7}$  см находится в особом состоянии. Молекулы расположены в этом слое в известном порядке, подобно тому как они расположены в твердом теле. Этот-то слой и является тем местом, где действует поверхностное натяжение. На основании известных нам данных мы можем даже оценить величину поверхностного натяжения. Мы знаем (§ 110), что взаимное притяжение молекул сдавливает жидкость с силой примерно  $1000 \text{ ат}$ , или  $10^9 \text{ дин/см}^2$  (таков порядок величины внутреннего давления, вычисленного по уравнению Ван-дер-Ваальса). Проведем нормальное сечение поверхностного слоя и возьмем в этом сечении прямоугольник шириной  $10^{-7}$  см, длиной 1 см. На площадь этого прямоугольника, равную  $10^{-7} \text{ см}^2$ , будет действовать в результате молекулярного притяжения нормальная сила, равная  $10^9 \text{ дин/см}^2 \times 10^{-7} \text{ см}^2 = 100$  динам. Эта сила, подсчитанная для одного линейного сантиметра жидкой поверхности, дает примерную величину поверхностного натяжения. В действительности поверхностное натяжение, например, ртути составляет  $490 \text{ дин/см}$ , воды —  $73 \text{ дин/см}$ , этилового спирта —  $22 \text{ дин/см}$  (при комнатной

температуре). Как видим, наша грубая оценка правильно определяет порядок искомой величины.

*При повышении температуры поверхностное натяжение уменьшается и при критической температуре обращается в нуль.*

В 1921 г. А. И. Бачинский установил, что поверхностное натяжение пропорционально четвертой степени разности плотностей жидкости и ее насыщенного пара:

$$\alpha = C (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{пар}})^4, \quad (7)$$

где  $C$  — коэффициент пропорциональности.

Интересно отметить, что вопрос о зависимости поверхностного натяжения от разности плотностей жидкости и пара изучался первоначально Лапласом, а затем Ван-дер-Вальсом. Первый нашел для показателя степени число 2, второй — число 3. Однако, как показал Бачинский, с опытом согласуется только показатель, равный четырем.

Уравнение Бачинского применимо для большого интервала температур.

Как было показано впервые Этвешем, поверхностное натяжение различных жидкостей убывает с возрастанием температуры по закону:

$$\alpha = \frac{K}{v^{2/3}} (T_{\text{к}} - T). \quad (8)$$

Здесь  $v$  — мольный объем жидкости,  $T_{\text{к}}$  — критическая температура и  $K$  — постоянная, которая для некоторых неассоциированных жидкостей близка к 2,1.

Отметим еще, что величина поверхностного натяжения данной жидкости несколько меняется в зависимости от того, будет ли находиться над жидкостью ее собственный насыщенный пар или же тот или другой посторонний газ, или пустое пространство.

Для границы раздела двух несмешивающихся жидкостей поверхностное натяжение имеет величину, существенно отличную от поверхностного натяжения каждой из жидкостей. Например, поверхностное натяжение на границе вода — бензол составляет 33,6 *дин/см*, тогда как для воды оно равно 73, а для бензола 29 *дин/см*.

Поверхностное натяжение расплавленных солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KNO}_3$  и др.) при температурах 800—900° С имеет величину порядка 90—110 *дин/см*.

Особенно велико поверхностное натяжение расплавленных металлов. Расплавленные свинец, медь и золото при температурах, немного превосходящих температуру плавления, имеют поверхностное натяжение около 500—600 *дин/см*. Для расплавленного серебра  $\alpha \approx 800$  *дин/см*, для железа — более 1000 *дин/см*, для платины — около 1700 *дин/см*.

## Поверхностное натяжение некоторых жидкостей при 18°С

Жидкость	$\alpha$ в <i>дин/см</i>	Жидкость	$\alpha$ в <i>дин/см</i>
Вода . . . . .	73	Скипидар . . . . .	26
Водный раствор NaCl 26% . . . . .	82	Бензол . . . . .	29
Водный раствор спирта 40% . . . . .	30	Масло оливковое . . . . .	34
То же 10% . . . . .	50	Масло касторовое . . . . .	37
Вода — бензол . . . . .	33,6	Глицерин . . . . .	65
Вода — эфир . . . . .	12,2	Ртуть . . . . .	490
Эфир . . . . .	16,5	Ртуть — вода . . . . .	427
Спирт . . . . .	22,5		

Естественно, что ожиженные газы в связи с малой величиной молекулярного взаимодействия имеют малое поверхностное натяжение. Так, жидкий азот имеет поверхностное натяжение 8 *дин/см* (при —196°С), жидкий водород — около 3 *дин/см* (при —259°С), жидкий гелий — менее 1 *дин/см*.

**Свободная энергия жидкой поверхности.** Рассмотрим изотермический процесс такой деформации жидкости, когда площадь свободной поверхности жидкости возрастает и в связи с этим приходится затрачивать работу против сил поверхностного натяжения. Пусть у проволочной рамки *ABCD* (рис. 223) одна сторона *mn* сделана очень легкой и подвижной: благодаря устроенным на концах ее петелькам она может скользить вдоль направляющих *AB* и *CD*. Между *BC* и *mn* образуем жидкую пленку (например, из мыльной воды). Если ничем не нагрузим проволочку *mn*, то жидкая пленка станет сокращаться (подобно натянутой резиновой перепонке) и потянет за собой проволочку *mn*; мы имеем здесь чрезвычайно наглядное проявление натяжения двух поверхностных слоев, имеющихсся на одной и на другой сторонах жидкой пленки<sup>1)</sup>. Чтобы уравновесить силы поверхностного натяжения, подвесим к перекладине *mn* некоторый груз (всего лучше составить этот груз из нескольких проволочных крючочков).

При вертикальном положении рамки равновесие будет наблюдаться, когда

$$2\alpha l = q;$$

здесь  $\alpha$  — поверхностное натяжение,  $l$  — длина перекладинки;  $\alpha l$  — сила, с которой тянет перекладинку одна сторона жидкой пленки,

<sup>1)</sup> В отличие от резиновой перепонки жидкая пленка, сокращаясь, продолжает тянуть проволочку *mn* с неизменной по величине силой.

$2\alpha l$  — полная сила, с которой обе стороны пленки действуют на перекладинку; наконец,  $q$  — сила тяжести перекладинки и подвешенного груза.

Увеличим на весьма малую величину нагрузку  $q$ ; перекладинка вместе с грузом станет очень медленно скользить вниз; при перемещении на  $x$  (в положение  $m_1 n_1$ ) сила тяжести производит работу  $qx = 2\alpha lx$ , причем  $lx$  равняется площади четырехугольника  $mm_1 n_1$ , а  $2lx$  представляет собой приращение поверхности жидкости  $\Delta S$ .

Мы видим, что работа внешних сил, стремящихся увеличить поверхность жидкого тела, равняется  $\alpha \Delta S$ , т. е. произведению поверхностного натяжения на приращение площади поверхности. Эта теорема является общей.

Если бы растяжение жидкой пленки было произведено быстро, адиабатно, затраченная работа пошла бы на увеличение внутренней энергии. Но при этом температура пленки не оставалась бы неизменной и соответственно изменилось бы и поверхностное натяжение  $\alpha$ . При изотермическом процессе поверхностное натяжение  $\alpha$  остается постоянным и работа против сил поверхностного натяжения  $\alpha \Delta S$  идет на увеличение свободной энергии (§ 105).

Итак, свободная энергия жидкой поверхности равна произведению поверхностного натяжения  $\alpha$  на величину  $S$  площади поверхности.

В термодинамике доказывается, что свободная энергия (подобно потенциальной энергии механических систем) стремится к минимуму, но для свободной энергии условием этого является неизменность температуры.

Стремление жидкого тела прийти к возможно малому значению свободной энергии проявляется во множестве явлений. Жидкие капли, поскольку они изъятые от действия внешних сил, принимают шарообразную форму; это потому, что из всех тел равного объема шар имеет наименьшую поверхность: так как  $S$  имеет наименьшее значение, то и  $\alpha S$  имеет наименьшее значение. Равным образом и пузырьки газа в жидкости имеют шарообразную форму; здесь опять-таки осуществляется минимум поверхности, по которой жидкость граничит с газом.

Если стеклянной палочкой деформировать масляную каплю, — она выправляется, будучи предоставлена сама себе.

Затянем пленкой из мыльной воды контур проволочного кольца и бросим на эту пленку мокрую петлю из шелковинки (рис. 224).

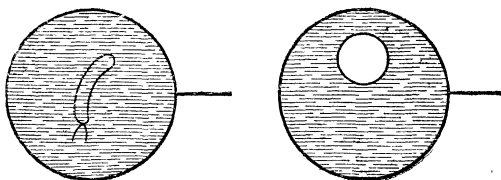


Рис. 224. Опыт, показывающий, что при равновесии площадь поверхности жидкости минимальна.

Затем разрушим ту часть пленки, которая находится внутри петли (это можно сделать посредством прикосновения нагретой проволокой): петля вдруг принимает форму правильной окружности. Здесь сократилась площадь пленки и уменьшилась до возможного минимума свободная энергия.

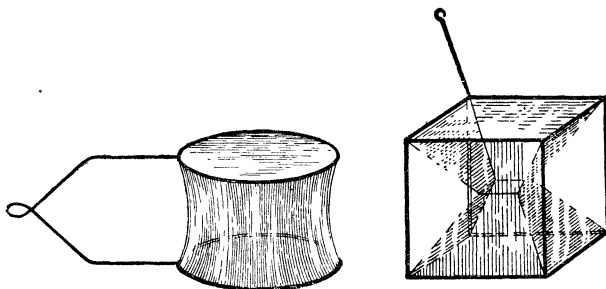


Рис. 225. Геометрическая форма некоторых поверхностей, имеющих минимальную площадь.

Погружая в мыльную воду на короткое время различные проволочные каркасы, можно наблюдать образующиеся на этих проволочных каркасах жидкие пленки красивой геометрической формы; площадь поверхности этих пленок (при заданном периметре) всегда минимальна (рис. 225).

### § 115. Формула Лапласа. Явления капиллярности и смачивания

Резиновый шар, мыльный пузырь могут оставаться в равновесии лишь при условии, чтобы давление воздуха внутри них было на определенную величину больше давления наружного воздуха. Вычислим превышение внутреннего давления над наружным.

Пусть мыльный пузырь имеет радиус  $R$  и пусть *избыток давления* внутри него над наружным давлением равняется  $p$ . Чтобы увеличить объем  $v$  пузыря на исчезающе малую величину  $dv$ , нужно затратить работу  $p dv$ , которая идет на увеличение свободной энергии поверхности пузыря и равна  $2\alpha dS$ , где  $\alpha$  — поверхностное натяжение мыльной пленки,  $S$  — величина одной из поверхностей пузыря (разностью радиусов внутренней и наружной поверхностей для простоты пренебрегаем). Итак, имеем уравнение

$$p dv = 2\alpha dS.$$

Но

$$v = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

поэтому

$$dv = 4\pi R^2 dR;$$