

правильно) распределенных ориентацией, которые время от времени резко изменяются».

Описанная картина теплового движения в жидкостях еще продолжает находиться в стадии научного обсуждения, в итоге которого она, возможно, окажется существенно преобразованной.

§ 118. Кинетика испарения. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Формула Томсона — Шиллера

Пусть некоторое количество воды или другой жидкости, находясь на открытом воздухе, постепенно испаряется. Это значит, что молекулы жидкости проникают сквозь ее границу и смешиваются с молекулами воздуха, диффундируя в нем. Но мы знаем, что между молекулами жидкости действуют довольно значительные силы притяжения. Чтобы какая-нибудь молекула *A* смогла вырваться из сферы притяжения других молекул и вылететь из жидкости, она должна иметь особенно большую составляющую скорости по направлению, перпендикулярному к границе жидкости, а по мере того как эта молекула *A* подлетает к границе и, наконец, пересекает последнюю, ее скорость значительно уменьшается (подобно движению артиллерийского снаряда, которым хотя бы выстрелить по вертикальному направлению с тем, чтобы он, преодолев земное притяжение, не вернулся на Землю; для этого он должен иметь очень большую начальную скорость). Таким образом, жидкость, испаряясь в свободное пространство, теряет наиболее быстрые свои молекулы, поэтому средняя кинетическая энергия ее молекул по мере испарения убывает — жидкость охлаждается.

В теоретическом отношении, однако, более важным является случай, когда испарение происходит внутри замкнутого пространства (объем которого, впрочем, может быть изменяем) и притом изотермически, т. е. температура пространства, заключающего жидкость и газовую атмосферу над ней, поддерживается неизменной (из сказанного выше очевидно, что для этого придется сообщать жидкости теплоту — теплоту парообразования).

Если несколько увеличить объем, отведенный жидкости и пару (как это происходит, например, при движении поршня в паровой машине, когда пар из котла входит в цилиндр), то сначала число молекул в единице объема пара несколько уменьшится (пар несколько удалится от насыщенного состояния), но сейчас же новое количество молекул перейдет из жидкости в пространство над ней, и состояние насыщения восстановится; наступит «равновесие» жидкости и пара. Однако это равновесие имеет особый характер: оно является не статическим, а *статистическим*, или, как иначе выражаются, *подвижным*. Дело в том, что наряду с вылетами молекул из жидкости в атмосферу пара имеет место и обратный процесс,—

процесс попадания молекул из атмосферы пара внутрь жидкости. Какая-нибудь молекула *B*, слишком близко подошедшая к жидкой поверхности и летящая слишком медленно, может быть поглощена жидкостью, вследствие притяжения со стороны молекул жидкости (тогда как другая молекула *C*, подлетевшая к жидкой поверхности с большей скоростью и отразившаяся по закону упругого удара, избегает такого пленения).

Чем выше температура жидкости, тем больше средняя кинетическая энергия ее молекул и тем больше найдется в ней таких молекул, которые благодаря большой скорости движения смогут проскочить через границу жидкости и пара. Отсюда понятно, что с повышением температуры увеличивается давление насыщенного пара, а равно увеличивается его плотность.

Обыденное наблюдение показывает, что различные жидкости отличаются весьма неодинаковой «летучестью»: так, спирт более летуч, чем вода, а эфир — более, чем спирт. Дело сводится к тому, что при комнатной температуре (20°С) давление насыщенного пара воды составляет только 17,4 мм, между тем как спирта 44 мм, а эфира 440 мм. В свою очередь, если жидкость при данной температуре дает большое количество пара, то, значит, силы притяжения между ее молекулами сравнительно слабы; взаимное притяжение молекул воды велико, у спирта оно меньше, а у эфира еще меньше.

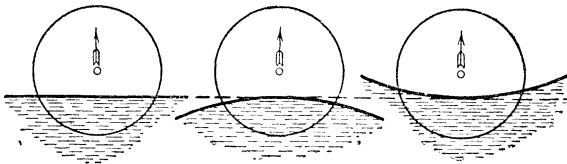


Рис. 235. Работа отрыва молекулы от поверхности, вогнутой внутрь жидкости (т. е. выпуклой наружу), меньше, чем при плоской или выпуклой наружу.

Для одной и той же жидкости давление насыщенного пара не одинаково над плоской поверхностью и над поверхностью, имеющей кривизну. Эдсер поясняет это следующим образом: «Когда молекула отделяется от поверхности жидкости, то она может улечь только в том случае, если ее кинетическая энергия достаточна, чтобы унести ее из «сферы притяжения жидкости»; иначе она снова втянется внутрь жидкости. В некоторой точке своего пути молекула притягивается обратно к поверхности молекулами жидкости, которые лежат внутри сферы ее притяжения; следовательно, на данном расстоянии от поверхности жидкости сила, тянущая молекулу назад, зависит от формы поверхности жидкости (рис. 235). В случае поверхности, вогнутой внутрь жидкости, т. е. выпуклой наружу, эта сила будет меньше, а в случае вогнутой наружу — больше, чем для

плоской поверхности. Поэтому очевидно, что при определенной скорости, при которой молекула в состоянии улететь с плоской поверхности, она не будет в состоянии вырваться с поверхности, вогнутой наружу; при скорости же слишком малой для того, чтобы молекула могла улететь с плоской поверхности, она сможет улететь с поверхности выпуклой».

Если жидкая фаза ограничена вогнутым наружу мениском, то переход молекул из жидкости в пар затрудняется, а переход молекул из пара в жидкость, наоборот, облегчается. Вследствие этого *давление насыщенного пара над вогнутой наружу жидкой поверхностью окажется меньше, чем было бы над плоской поверхностью при той же температуре*, и чем больше кривизна вогнутого мениска, тем больше понизится давление пара.

В случае *выпуклой* жидкой поверхности (например, если жидкая фаза представляет собой каплю или несколько равных капель) давление пара *повышено* по сравнению с давлением пара над плоской поверхностью; чем больше кривизна поверхности (например, чем меньше радиус капель), тем большее получится давление пара.

Очень интересен случай, когда жидкая фаза состоит из капель различного радиуса. *Над мелкими каплями давление пара больше, чем над крупными*, поэтому пар перемещается от мелких капель к крупным; на крупных он конденсируется, а на мелких образовывается вновь. В результате крупные капли растут за счет мелких.

Это явление легко наблюдать, если подышать на холодное стекло и затем следить (простым глазом или через лупу) за поведением образовавшихся капель. Аналогичное явление происходит в природе при конденсации атмосферной влаги.

Впервые зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости была установлена в 1870 г. В. Томсоном (Кельвином), который доказал, что

$$\Delta p = \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{пар}}} \cdot \frac{2\alpha}{r}, \quad (15)$$

где Δp есть уменьшение давления пара над вогнутой поверхностью при радиусе кривизны поверхности r , α — поверхностное натяжение, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, $\rho_{\text{пар}}$ — плотность пара.

Для вывода формулы (15) обратимся к рис. 236 и вспомним вывод формулы для капиллярного поднятия [формула (11) на стр. 469]. Формула для капиллярного поднятия h была выведена без учета

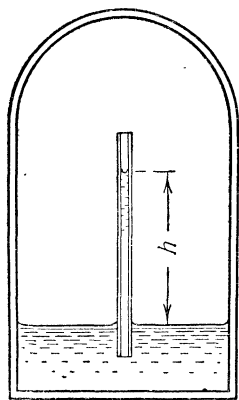


Рис. 236. При термодинамическом равновесии давление пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской на величину веса столба пара высотой h и сечением 1 см^2 .

весьма малой разности барометрических давлений на высоте h . Мы исходили из того, что при смачивании жидкостью капиллярной трубки радиуса r сила поверхностного натяжения, действующего по периметру $2\pi r$, т. е. сила $2\pi r\alpha$, удерживает столбик жидкости высотой h и поперечным сечением πr^2 . Мы считали тяжесть этого столбика равной $h\pi r^2 \cdot \rho_{ж}g$, т. е. не учитывали, что в атмосфере воздуха или же в атмосфере насыщенного пара должна иметься архимедова подъемная сила, вследствие чего истинный вес столбика жидкости будет $h\pi r^2 (\rho_{ж} - \rho_{пар})g$. Поэтому уточненная формула высоты капиллярного поднятия для случая, изображенного на рис. 236, т. е. в атмосфере насыщенного пара, имеет вид

$$h = \frac{2\alpha}{r(\rho_{ж} - \rho_{пар})g}.$$

Очевидно, что при термодинамическом равновесии давление насыщенного пара непосредственно над плоской поверхностью жидкости будет больше, чем давление пара на высоте h над вогнутой поверхностью мениска, на величину веса столбика пара высотой h , т. е. на величину

$$\Delta p = h\rho_{пар}g.$$

Подставляя сюда вышеприведенное выражение для h , получаем формулу (15).

Если бы радиус трубочки был крайне мал и высота поднятия жидкости соответственно весьма велика, то оказалось бы полезным учесть, что в поле тяжести плотность пара должна убывать с высотой по барометрическому закону (§ 98). В этом случае мы пришли бы к более точной форме уравнения Томсона:

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \pm \frac{2\alpha v}{r}, \quad (16)$$

где p — давление насыщенного пара над плоской поверхностью, p_r — давление насыщенного пара над поверхностью жидкости с радиусом кривизны мениска r , v — мольный объем жидкости; знак плюс относится к случаю выпуклой наружу поверхности (когда $p_r > p$), знак минус — к случаю вогнутой поверхности.

Для воды при 0°C по формуле (16) получается, что давление насыщенного пара над каплями радиусом 10^{-7} см в 3,32 раза превышает давление пара над плоской поверхностью; при радиусе капель 10^{-8} см отношение указанных давлений равно 1,13, а при радиусе капель 10^{-9} см давление насыщенного пара капель превышает давление над плоской поверхностью всего на 1%.