

# Г Л А В А IX

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

\* \*

### § 106. Поверхностное натяжение и некоторые явления, с ним связанные

1. На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул. Если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия, то, как было выяснено в § 98 (см. рис. 96), эти силы в среднем уравниваются. Если же молекула находится в приграничном слое, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, то появляется результирующая сила, направленная внутрь жидкости. Поэтому для извлечения молекулы из внутренних частей жидкости на ее поверхность требуется затрата работы. *Работа, которую надо затратить, чтобы изотермически и квазистатически увеличить поверхность жидкости на единицу при сохранении ее объема неизменным, называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением.*

Изотермическая работа, как известно, равна убыли свободной энергии системы (см. § 45). Свободную энергию жидкости, на которую не действуют внешние силы, можно представить в виде

$$\Psi = \Psi_{об} + \Psi_{пов}, \quad (106.1)$$

где  $\Psi_{об}$  — объемная составляющая свободной энергии, а  $\Psi_{пов}$  — поверхностная. Первая составляющая пропорциональна объему, вторая — поверхности жидкости (при условии, что плотность жидкости и ее температура поддерживаются постоянными). Разделить полную свободную энергию  $\Psi$  на указанные две части принципиально можно следующим образом. При увеличении объема жидкости (когда форма ее остается неизменной) отношение поверхности к объему убывает и в пределе обращается в нуль. Если объем жидкости  $V$  достаточно велик, то поверхностной частью свободной энергии можно полностью пренебречь и вычислить объемную плотность свободной энергии по формуле  $\psi_{об} = \Psi_{об}/V = \Psi/V$ . Величина  $\psi_{об}$  не зависит от объема жидкости, а только от ее плотности и температуры. Если же объем жидкости не велик, то величина  $\psi_{об}V$  уже не будет равна всей свободной энергии жидкости  $\Psi$ . Оставшаяся часть  $\Psi - \psi_{об}V$  и даст величину поверхностной свободной энергии.

На основании определения, введенного выше, можно написать

$$\Psi_{пов} = \sigma F,$$

где  $F$  — площадь поверхности жидкости, а  $\sigma$  — поверхностное натяжение. Таким образом, *поверхностное натяжение можно также определить как свободную поверхностную энергию жидкости, приходящуюся на единицу ее поверхности.*

В одном предельном случае можно полностью пренебречь объемной частью свободной энергии. Это случай, когда жидкость существует в форме *тонких пленок*. Примером могут служить мыльные пленки. В этих случаях говорят, что жидкость находится в *пластинчатом состоянии*. В таких состояниях явления, связанные с поверхностным натяжением, выступают в наиболее простом и чистом виде, поскольку на них не накладываются эффекты, обусловленные объемными свойствами тел. Мы будем проводить многие рассуждения применительно к жидкостям в пластинчатом состоянии, так как это облегчает рассуждения. Полученные результаты будут справедливы не только для жидких пленок, но и для жидкостей вообще. Надо только брать пленки, толщина которых не меньше диаметра сферы молекулярного действия.

2. Почему же величину  $\sigma$  называют поверхностным натяжением? Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующий опыт. Возьмем проволочный каркас, имеющий форму прямоугольника (рис. 111). Сторона  $CD$  каркаса может свободно скользить вдоль направляющих проволок  $AC$  и  $BD$ . Затянем площадь  $ABDC$  мыльной пленкой. Пленка эта двойная. Она подобно листу бумаги имеет две стороны — переднюю и заднюю — и состоит из двух одинаковых простых пленок, между которыми находится жидкость. Опыт показывает, что пленка стремится сократиться, и перемычка  $CD$  приходит в движение вверх. Для удержания в равновесии перемычки  $CD$  к ней надо приложить определенную силу, например подвесить грузик. Так как пленка состоит из двух простых пленок, то величину этой силы удобно обозначить посредством  $2f$ , считая, что на каждую простую пленку действует сила  $f$ . Найдем величину  $f$ . Поддерживая температуру постоянной, увеличим силу  $f$  на бесконечно малую величину. Тогда перемычка  $CD$  начнет бесконечно медленно перемещаться вниз. При смещении перемычки на расстояние  $\Delta x$  над пленкой будет совершена работа  $\Delta A = 2f \Delta x$ . При этом площадь поверхности пленки увеличится на  $2\Delta F = 2a \Delta x$ , где  $a$  — длина перемычки  $CD$ , а  $\Delta F$  — увеличение поверхности каждой простой пленки, из которых состоит двойная пленка. По определению поверхностного натяжения работа  $\Delta A$  может быть представлена в виде  $\Delta A = 2\sigma \Delta F = 2\sigma a \Delta x$ . Приравнявая оба выражения, получим

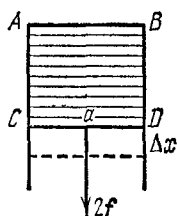


Рис. 111.

$$\sigma = \frac{f}{a}. \quad (106.2)$$

Отсюда видно, что пленка находится в *состоянии натяжения*. В таком же состоянии натяжения находится вообще поверхность всякой жидкости. Это означает следующее. Разрежем мысленно пленку вдоль отрезка прямой линии. Тогда каждая из половинок разрезанной пленки будет действовать на линию разреза с определенной силой, имеющей характер натяжения, касательной к пленке и перпендикулярной к линии разреза. Сила, отнесенная к единице длины линии разреза, и есть поверхностное натяжение  $\sigma$ .

Таким образом, жидкость ведет себя так, как если бы она была помещена в эластичную (например, резиновую) пленку. Однако такая аналогия является чисто внешней. При растяжении резиновой пленки увеличиваются расстояния между частицами в направлении растяжения, для чего требуется затрата работы против сил сцепления, действующих между этими частицами. Напротив, при увеличении поверхности жидкости работа идет на перемещение молекул из внутренних частей жидкости в поверхностный слой. Кроме того, для растяжения резиновой пленки требуется тем большая сила, чем больше пленка растянута, тогда как сила, требующаяся на увеличение поверхности жидкости, от степени растяжения поверхностной пленки не зависит. При растяжении поверхностной пленки увеличивается только ее поверхность, в остальном пленка остается такой же, поскольку она пополняется молекулами, поступающими из внутренних слоев жидкости.

3. Определение поверхностного натяжения надо еще дополнить указанием среды, с которой граничит жидкость. Дело в том, что на молекулы поверхностного слоя действуют молекулярные силы не только со стороны молекул рассматриваемой жидкости, но и со стороны молекул окружающей среды. Работа, которую надо затратить для извлечения молекулы из внутренних слоев жидкости на ее поверхность, а следовательно, и поверхностное натяжение зависят не только от самой жидкости, но и *от той среды, с которой она граничит*. В таблицах обычно приводят значения поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом или с ее насыщенным паром. Так, поверхностное натяжение воды при  $0^\circ\text{C}$  на границе с воздухом равно 75,7 дин/см, а на границе с насыщенным паром 73,2 дин/см. Можно говорить также о поверхностном натяжении на границе раздела двух не смешивающихся жидкостей или на границе раздела жидкости и твердого тела.

4. Опишем некоторые опыты и явления, объясняющиеся поверхностным натяжением.

Возьмем проволочный каркас с натянутой на него мыльной пленкой, на которую положим петлю из нитки (рис. 112). Пока мыльная пленка внутри петли цела, петля может принимать любую форму. Но если пленку внутри петли проколоть, так что жидкая пленка останется только между нитью и наружной проволокой, то нить под действием сил поверхностного натяжения принимает форму окружности, как это показано на рис. 112 справа.

Соединим вершины  $A$  и  $C$  четырехугольного проволочного каркаса  $ABCD$  гибкой ненатянутой нитью (рис. 113). Площадь каркаса затащим мыльной пленкой. Находящаяся на пленке нить примет форму неправильной кривой линии, не оказывающей никакого сопротивления при ее деформации. Если, однако,

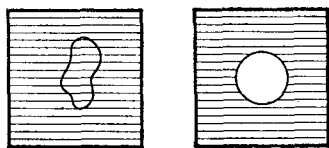


Рис. 112.

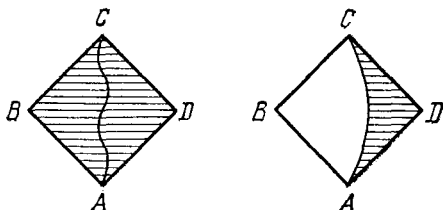


Рис. 113.

уничтожить проколом часть пленки по одну сторону нити, то под действием поверхностного натяжения оставшейся части пленки нить примет форму дуги окружности.

Подвесим палочку  $AB$  (рис. 114) на двух параллельных гибких нитях  $AC$  и  $BD$ . Нити натянуты и прямолинейны. Если площадь  $ABDC$  затащить мыльной пленкой, то палочка поднимется, а нити искривятся, как показано на рис. 114 справа.

Когда волосяная щетка погружена в воду, то волосы щетки оказываются разделенными. Если же щетку вынуть из воды, то волосы слипаются вместе. В промежутках между волосами остается немного воды, свободная поверхность которой сокращается под действием поверхностного натяжения и стягивает волосы.

Насыплем на свободную поверхность ртути, налитой в широкий сосуд, какой-либо порошок. Затем погрузим в нее вертикальную толстую стеклянную палочку. Порошок увлекается в углубление вокруг палочки, как будто бы ртуть была покрыта пленкой, не разрывающейся при погружении в нее палочки. Опыт удается и с водой, если палочку предварительно слегка смазать жиром.

Многие явления объясняются тем, что поверхностное натяжение у разных жидкостей не одинаково. Возьмем, например, маленькую модель кораблика

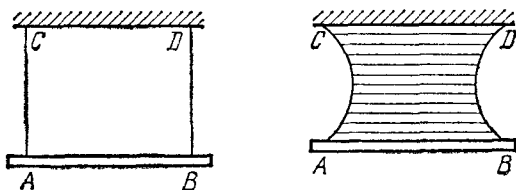


Рис. 114.

из жести, в корме которой сделано небольшое отверстие. Нальем в кораблик немного эфира, чтобы уровень свободной поверхности эфира был несколько выше отверстия. Затем пустим кораблик плавать на поверхности воды. Тогда он начнет двигаться вперед, т. е. в направлении от кормы к носу. Явление объясняется тем, что поверхностное натяжение эфира меньше поверхностного натяжения воды. Эфир, просачивающийся через отверстие в корме, покрывает поверхность воды сзади кораблика тонким слоем. Поверхностное натяжение эфира тянет кораблик назад. Однако эта сила меньше силы поверхностного натяжения воды, которая тянет его вперед. Результирующая этих двух сил направлена вперед и приводит кораблик в движение.

То же явление наблюдается, когда маленькие кусочки камфоры бросают на поверхность чистой воды. Камфора медленно растворяется в воде и уменьшает ее поверхностное натяжение. Скорость растворения в различных местах кусочка камфоры не одинакова и зависит от его формы. Она больше вблизи выступающих острых концов кусочка. В результате образуется разность поверхностных натяжений, приводящая кусочек камфоры в беспорядочное и интенсивное вращательное и поступательное движение. Явление наблюдается только тогда, когда поверхность воды достаточно чистая. Тонкий слой жира уменьшает поверхностное натяжение воды настолько, что растворение камфоры не может уже произвести его дальнейшего уменьшения. Согласно Релею, движение камфоры прекращается, когда толщина слоя масла на поверхности воды достигает  $2 \cdot 10^{-7}$  см. В этом случае поверхностное натяжение воды на 28% меньше, чем для чистой поверхности воды. Слой масла толщиной  $1 \cdot 10^{-7}$  см и ниже, согласно Релею, практически не оказывает никакого влияния на поверхностное натяжение воды.

Плато (1801—1883) обнаружил, что колебания магнитной стрелки затухают значительно сильнее, когда она подвешена так, что лежит на поверхности воды, чем в том случае, когда она целиком погружена в воду. Это можно объяснить тем, что поверхность воды всегда немного загрязнена жиром. Когда стрелка движется по поверхности воды, жир сосредоточивается впереди нее, а сзади поверхность воды становится более чистой. В результате возникает разность сил поверхностного натяжения, тормозящая движение стрелки.

Волнение на море можно в значительной степени ослабить, выливая на поверхность воды масло. Ветер, действуя на поверхность воды, покрытую маслом, гонит масло вперед и оставляет за собой более чистую поверхность воды. Появляется обратная направленная сила поверхностного натяжения, стремящаяся затормозить поверхность воды, приведенную в движение. Даже когда волны уже образовались, слой масла создает дополнительную силу, стремящуюся затормозить волнение. С волнением связано увеличение толщины масляной пленки в одних местах и уменьшение в соседних. Это создает разность поверхностных натяжений, стремящуюся уменьшить волнение.

Насыпьем на поверхность воды в сосуде споры ликоподия. Возьмем стакан, нальем в него несколько капель эфира, которыми смочим дно и стенки стакана, а остаток эфира выльем. В стакане останутся тяжелые пары эфира. Выльем их на поверхность воды, покрытой порошком ликоподия. Порошок быстро расходится во все стороны от того места, на которое попали пары эфира. Явление весьма эффектно, так как пары эфира не видны, и кажется, что опыт производится с пустым стаканом. Явление объясняется тем, что пары эфира уменьшают поверхностное натяжение воды. Возникшая разность поверхностных натяжений и заставляет порошок разбегаться к краям сосуда. Капля воды, висевшая у нижнего конца вертикальной трубки, отрывается и падает, если вблизи нее поместить эфир.

**5. В состоянии равновесия свободная энергия системы должна быть минимальной.** Допустим, что жидкость совершенно свободна, т. е. не ограничена стенками сосуда и не подвержена действию внешних силовых полей. Тогда под действием сил поверхностного натяжения она должна принять *форму шара*, так как из всех тел заданного объема шар имеет наименьшую поверхность, а потому и наименьшую поверхностную свободную энергию. Получению шаровой формы капли жидкости мешает сила тяжести. Потенциальная энергия силы тяжести пропорциональна объему жидкости, тогда как энергия поверхностного натяжения пропорциональна ее поверхности. Поэтому относительное влияние силы тяжести по сравнению с влиянием поверхностного натяжения тем больше, чем больше объем капли. Малые капли воды и в особенности капли

ртути практически шарообразны. Но в условиях невесомости капля любой жидкости, независимо от ее размеров, имеет сферическую форму. Это действительно наблюдалось во время полета космических кораблей. В земных условиях можно полностью исключить влияние силы тяжести, погрузив определенную массу жидкости в сосуд с другой жидкостью, не смешивающейся с первой. Плотности обеих жидкостей должны быть одинаковы. Такой опыт был поставлен Плато. Он взял смесь спирта и воды и в нее погрузил большую каплю оливкового масла. Плотности обеих жидкостей были подобраны одинаковыми, и оливковое масло приняло форму шара. Опыт Плато можно повторить и со многими другими жидкостями. Удобно, например, взять раствор поваренной соли в воде и подобрать концентрацию так, чтобы плотность раствора сделалась равной плотности анилина. Анилиновая капля в растворе принимает форму шара. Так как трудно достигнуть точного равенства плотностей обеих жидкостей, то для демонстрации явления удобно в растворе

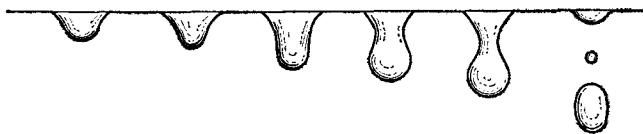


Рис. 115.

создать концентрацию соли, медленно убывающую с высотой. Центр анилиновой капли будет находиться в равновесии на такой высоте, где плотность раствора равна плотности анилина.

6. Висящая капля напоминает жидкость, подвешенную в резиновом мешочке. Однако натяжение резиновой пленки меняется с изменением количества заключенной в ней жидкости, тогда как поверхностное натяжение от размеров капли не зависит. С этим связано явление *отрыва капель*. Последовательные стадии роста капли схематически показаны на рис. 115. Когда капля достигает определенного размера, на ней образуется шейка (сужение). По мере увеличения размеров капли она становится все тоньше и тоньше. В определенный момент на шейке появляется второе сужение, и, наконец, капля разрывается сразу в двух местах. Вследствие этого, когда отрывается большая капля, за ней всегда следует маленькая капелька, называемая *шариком Плато*, который первым подметил это явление. Большая капля во время своего падения обнаруживает периодические изменения формы, вызываемые поверхностным натяжением. Она вначале имеет форму вытянутого эллипсоида вращения, затем эллипсоид переходит в шар, в сплюснутый эллипсоид и т. д.

Демонстрация явления образования и отрыва капель затруднена тем, что явление происходит очень быстро. Дарлинг преодолел это затруднение искусственным уменьшением силы тяжести совершенно так же, как поступил Плато в своем известном опыте. При температурах выше  $80^{\circ}\text{C}$  плотность жидкого

анилина меньше, чем у воды, а при низших температурах — больше. Кроме того, анилин не смешивается с водой. Для опыта берется большой стеклянный стакан высотой 20—25 см и диаметром 10—12 см, наполненный дистиллированной водой. В воду добавляется 80—100 см<sup>3</sup> анилина. Стакан ставится на песчаную баню, подогреваемую газовой горелкой. Нагретый анилин всплывает вверх и собирается в виде капель (диаметром 2—3 см) у свободной поверхности воды. Так как температура воды на поверхности ниже 80 °С, то при остывании капли анилина отрываются и медленно падают на дно. Здесь они снова нагреваются и поднимаются вверх. Процесс повторяется неограниченно долго, пока поддерживается необходимая разность температур между дном и поверхностью воды в сосуде.

7. Принцип минимума свободной поверхностной энергии жидкости в применении к растворам приводит к новому интересному заключению. Состав поверхностного слоя в растворе может существенно отличаться от состава основной массы жидкости. Дело в том, что различные чистые вещества имеют различные поверхностные натяжения  $\sigma$ . Величина  $\sigma$ , а потому и свободная поверхностная энергия жидкости зависят от межмолекулярных сил, которые в свою очередь определяются строением молекул. Минимум поверхностной энергии жидкости достигается не только путем сокращения ее поверхности, но и путем укомплектования поверхностного слоя такими молекулами, чтобы величина  $\sigma$  была минимальной. Вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела с соответствующим понижением свободной поверхностной энергии, называются *поверхностно-активными*. Их добавление даже в небольшой концентрации существенно уменьшает поверхностное натяжение. Молекулы таких веществ прежде всего поступают в поверхностный слой и лишь после того, как он окажется заполненным ими достаточно плотно, проникают в основной объем жидкости.

К поверхностно-активным веществам обычно принадлежат молекулы органических веществ, имеющие вытянутую форму. Они состоят из полярной группы (например, —ОН, —СООН, —NH<sub>2</sub>), к которой присоединяется неполярная часть молекулы (например, углеводородная цепь или кольцо). Полярная группа обладает большим дипольным моментом, который является центром силового поля молекулы. Дипольный момент неполярной части молекулы практически равен нулю. В поверхностном слое жидкости молекулы поверхностно-активных веществ выстраиваются параллельно друг другу полярными группами, обращенными внутрь жидкости, а неполярными частями — наружу.

Наиболее известным примером поверхностно-активного вещества является мыло. С резким уменьшением поверхностного натяжения мыльного раствора (а также с увеличением его вязкости) связана возможность выдувать большие мыльные пузыри, чего никогда не удастся сделать с чистой водой. В последнем случае молекулы на границах пленки с силой втягиваются внутрь пленки, благодаря чему она становится слишком тонкой и лопается.

Существуют и такие вещества (соль, сахар), добавление которых к воде повышает ее поверхностное натяжение. Благодаря этому подсаживание мыльного раствора выталкивает в поверхностный слой жидкости еще больше молекул мыла, чем в пресной воде. Это используется в технике мыловарения для выделения мыла из раствора путем его «высаливания».

### § 107. Термодинамика поверхностного натяжения

Для увеличения поверхности пленки на  $dF$  над ней надо произвести работу  $\sigma dF$ . Сама пленка при этом совершает работу  $\delta A = -\sigma dF$ . По первому началу термодинамики  $\delta Q = dU + \delta A$  или

$$\delta Q = dU - \sigma dF. \quad (107.1)$$

Введя энтропию  $S$ , перепишем это равенство в виде

$$dU = T dS + \sigma dF. \quad (107.2)$$

Свободная энергия равна

$$\Psi = U - TS, \quad (107.3)$$

а потому

$$d\Psi = -S dT + \sigma dF. \quad (107.4)$$

Отсюда  $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_F$ , и следовательно,

$$\Psi = U + T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_F. \quad (107.5)$$

Подставим сюда  $\Psi = \sigma F$ . Поверхностное натяжение зависит от температуры пленки, но не зависит от ее площади. Поэтому после подстановки получим

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) F. \quad (107.6)$$

Если пленка расширяется изотермически, то ей надо сообщить тепло

$$Q = \Delta U - \sigma F = -T \frac{d\sigma}{dT} dF.$$

Тепло, сообщенное единице поверхности пленки при изотермическом расширении, равно

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (107.7)$$

Оно положительно, потому что, как показывает опыт, величина  $\sigma$  уменьшается с повышением температуры. Величина  $q$  называется *теплотой образования единицы поверхности пленки*. (Другой вывод формулы (107.7) см. в задаче 1 к этому параграфу.)