

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 σdF . 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 σ уменьшается с повышением температуры. Величина q называется *теплотой образования единицы поверхности пленки*. (Другой вывод формулы (107.7) см. в задаче 1 к этому параграфу.)

ЗАДАЧИ

1. Получить соотношение (107.7) методом циклов.

Решение. Рассмотрим пленку жидкости и проведем с ней бесконечно малый цикл Карно. Будем откладывать по горизонтальной оси площадь пленки F , а по вертикальной оси — поверхностное натяжение σ (рис. 116). При постоянной температуре поверхностное натяжение также постоянно. Поэтому на нашей диаграмме изотермы изобразятся горизонтальными прямыми. Начальное состояние пленки характеризуется точкой 1. Приведем пленку в тепловой контакт с нагревателем, температура которого равна температуре пленки в состоянии 1. Затем квазистатически растянем пленку до состояния 2. На это надо затратить работу. Работа самой пленки отрицательна и равна $A_1 = -\sigma(T_1)\Delta F$, где ΔF —

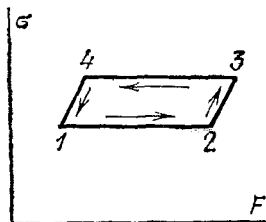


Рис. 116.

приращение площади пленки при растяжении по изотерме 12. При изотермическом растяжении к пленке надо подводить тепло. Величина подведенного тепла $Q_1 = q\Delta F$. В состоянии 2 изолируем пленку от нагревателя и адиабатически бесконечно мало растянем ее до состояния 3, в котором пленка примет температуру холодильника T_2 . Предполагается, что температуры T_1 и T_2 отличаются друг от друга бесконечно мало. В состоянии 3 приведем пленку в тепловой контакт с холодильником и изотермически переведем ее в состояние 4. Поверхность пленки уменьшится на ΔF , и она совершит положительную работу $A_2 = \sigma(T_2)\Delta F$. Из состояния 4 вернем пленку в исходное состояние 1. Работой пленки на адиабатах 23 и 41 можно пренебречь, как величиной более высокого порядка малости. Полная работа, совершенная пленкой во время кругового процесса, равна

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)] \Delta F = \frac{d\sigma}{dT} (T_2 - T_1) \Delta F.$$

По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда найденные выше выражения для A и Q_1 , после сокращения получим формулу (107.7).

2. Определить изменение температуры пленки при адиабатическом расширении.

О т в е т.

$$dT = -\frac{q}{c_F} dF, \quad (107.8)$$

где c_F — теплоемкость единицы поверхности пленки при постоянном значении F , а q определяется формулой (107.7). При адиабатическом расширении пленка охлаждается.

3. Мыльная пленка имеет толщину $h = 10^{-3}$ мм и температуру $T = 300$ К. Вычислить уменьшение температуры этой пленки, если ее растянуть адиабатически настолько, чтобы площадь пленки удвоилась. Поверхностное натяжение мыльного раствора убывает на 0,15 дин/см при повышении температуры на 1° .

О т в е т. Считая $c_F = c_v h$ (c_v — удельная теплоемкость воды), получим

$$\Delta T = \frac{2T}{c_v h} \frac{d\sigma}{dT} \approx -0,02 \text{ К.}$$

(Коэффициент 2 учитывает то обстоятельство, что пленка — двухсторонняя.)

4. Показать, что вблизи абсолютного нуля поверхностное натяжение жидкости перестает зависеть от температуры, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dT} = 0. \quad (107.9)$$

(Конкретно речь может идти только о гелии — единственном веществе, остающемся жидким при абсолютном нуле температуры.)

Р е ш е н и е. Подставим в формулу (107.7) $q = T\Delta S$, где ΔS — приращение энтропии пленки при увеличении ее поверхности на единицу. Получим

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\Delta S.$$

Согласно теореме Нернста при абсолютном нуле температуры все процессы идут без изменения энтропии, т. е. $\Delta S = 0$. Отсюда и следует (107.9).

§ 108. Краевые углы. Смачивание и несмачивание

1. Допустим, что три жидких среды 1, 2, 3 (одна из них может быть газообразной) попарно граничат между собой вдоль трех поверхностей, пересекающихся вдоль некоторой линии O (на рис. 117 изображено сечение рассматриваемой системы плоскостью рисунка, перпендикулярной к линии O ; линия O не изображена, а указана только точка пересечения ее с плоскостью рисунка). Возможно ли и при каких условиях механическое равновесие между этими сре-

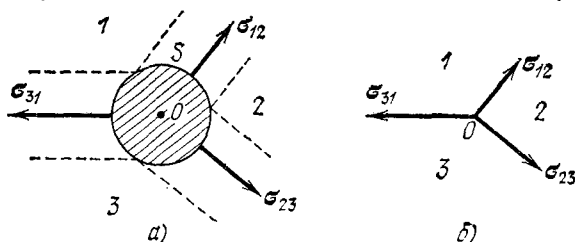


Рис. 117.

дами? При ответе на этот вопрос надо иметь в виду, что границы раздела между жидкостями являются не геометрическими поверхностями, а представляют собой переходные слои, в которых и действуют силы поверхностного натяжения. Толщина этих слоев порядка радиуса действия молекулярных сил. Возьмем на линии O отрезок единичной длины и окружим его цилиндрической поверхностью S , как указано на рис. 117, а. Границы поверхностных слоев между жидкостями обозначены пунктиром. Для равновесия необходимо, чтобы все силы, действующие на жидкость внутри цилиндра S , уравновешивались. Эти силы состоят из сил поверхностного натяжения σ_{12} , σ_{23} , σ_{31} , действующих вдоль границ раздела между жидкостями, сил гидростатического давления на поверхность S и силы веса жидкости, заключенной внутри объема, ограниченного этой