

Г Л А В А XI

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

§ 42. Сцепление жидкостей. Испарение и кипение

Молекулы в жидкости расположены друг около друга на расстояниях порядка r_0 (см. рис. 3.2) и интенсивно взаимодействуют между собой. Силы их взаимодействия специфичны, т. е. существенно зависят от природы взаимодействующих молекул и сильно различаются по величине для разных жидкостей. Поэтому установление закономерностей, общих для всех жидкостей, т. е. построение теории жидкого состояния, представляет значительно большие трудности, чем создание теории газов.

При увеличении внешнего давления на величину Δp объем жидкости уменьшается на некоторую величину $-\Delta V$. При этом между сближающимися молекулами возникают огромные силы отталкивания, так что уменьшение объема может составить лишь незначительную долю первоначального объема V . Поэтому изотермическая сжимаемость жидкости

$$\kappa = \frac{-\Delta V/V}{\Delta p} \quad (42.1)$$

очень мала и составляет обычно $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ атм}^{-1} \approx 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ М}^2/\text{Н}$. Иными словами, при увеличении внешнего давления на 1 атм объем жидкости уменьшается на $10^{-4} \div 10^{-5}$ своего первоначального значения. Для заметного изменения объема жидкости необходимы давления в десятки и даже сотни тысяч атмосфер.

Сравнительно мало меняют свой объем жидкости и при нагревании. Термический коэффициент расширения жидкости

$$\beta = \frac{\Delta V/V}{\Delta t} \quad (42.2)$$

имеет порядок 10^{-4} К^{-1} , т. е. в десятки раз меньше, чем для газов. Поэтому в отличие от газов работа изобарического расширения при нагревании жидкости на 1К относительно мала:

$$p \Delta V \ll R \Delta T. \quad (42.3)$$

Следовательно, теплоемкости жидкости при постоянном объеме и постоянном давлении близки друг другу:

$$C_p - C_V = \frac{p \Delta V}{\Delta T} \ll C_p \quad \text{и} \quad C_V \approx C_p. \quad (42.4)$$

Величины α и β различны для разных жидкостей, непостоянны и являются сложными функциями давления и температуры. Для воды, например, в интервале от 0 до 4 °С наблюдается аномалия: при нагревании происходит уменьшение объема, т. е. величина β становится отрицательной.

Д. И. Менделеев в 1884 г. предложил очень простую приближенную формулу для нахождения объема жидкости V_t при температуре t , если известен ее объем V_0 при температуре 0 °С:

$$V_t = \frac{V_0}{1 - kt}. \quad (42.5)$$

Коэффициент k , различный для разных жидкостей, Менделеев назвал определителем расширения жидкости. Из (42.5) следует, что плотность жидкости $\rho = 1/V$ изменяется с температурой по закону

$$\rho_t = \rho_0 (1 - kt), \quad (42.6)$$

т. е. линейно уменьшается. При $t = 1/k$ плотность жидкости по этой формуле должна обратиться в нуль. Однако уже при значительно более низких температурах жидкость превращается в газ. Поскольку плотность жидкости очень мало меняется с изменением давления, то на уравнения (42.5) и (42.6) следует смотреть как на хорошие приближения для уравнения состояния жидкости.

Характер теплового движения молекул в жидкости существенно отличается от теплового движения молекул газа. Поскольку средние расстояния \bar{r} между молекулами в жидкости близки к r_0 , отвечающему минимальному значению потенциальной энергии взаимодействия, т. е. равновесию (см. рис. 3.2), то молекулы большую часть времени колеблются около своих положений равновесия. В силу хаотичности теплового движения скорости и амплитуды колебаний соседних молекул различны, и время от времени соседние молекулы расходятся друг от друга настолько, что отдельные молекулы перескакивают на расстояние порядка d , «застревают» в новых положениях равновесия и начинают колебаться около них. С ростом температуры растет средняя энергия теплового движения, а с ней и амплитуда колебаний и частота перескоков молекул из одного положения равновесия в соседние. При этом жидкость «разрыхляется», т. е. при нагревании объем ее возрастает.

Указанные особенности жидкости, своеобразный характер теплового движения ее молекул объясняют качественно и количественно целый ряд свойств и характеристик жидкостей. Огромные заслуги в области создания теории жидкостей и объяснения их свойств, обусловленных молекулярным строением, принадлежат советскому ученому Я. И. Френкелю. Некоторые результаты его исследований по механизму движения и взаимодействия молекул в жидкости и твердом теле излагаются в этой и следующей главах.

Поскольку в жидкости \bar{r} близко к r_0 , то потенциальная энергия взаимодействия соседних молекул близка к величине $U_{\text{мин}}$, изображенной на рис. 3.2 При плотной упаковке молекул каждая из них окружена 12 ближайшими соседями (рис. 3.17), и ее потенциальная энергия внутри жидкости приближенно равна

$$U_{\text{ж}} = 12U_{\text{мин}}. \quad (42.7)$$

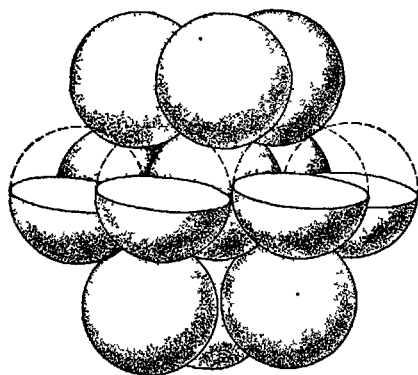


Рис 3.17.

Так как силы взаимодействия между молекулами очень быстро убывают с расстоянием между ними, то при приближенном подсчете величины $U_{\text{ж}}$ можно практически пренебречь взаимодействием данной молекулы со всеми остальными, удаленными от нее на расстояния большие, чем \bar{r} , за исключением ближайших 12.

Как указывалось в предыдущей главе, над поверхностью жидкости находится насыщенный пар. При не слишком высоких упругостях насыщенного пара расстояния между молекулами в паре велики по сравнению с их диаметрами, и потенциальная энергия молекулы в паре практически равна нулю.

$$U_{\text{п}} \approx 0. \quad (42.8)$$

Поскольку $U_{\text{мин}} < 0$, то и $U_{\text{ж}} < 0$ и, следовательно,

$$U_{\text{ж}} < U_{\text{п}}, \quad (42.9)$$

т. е. потенциальная энергия молекулы внутри жидкости меньше, чем потенциальная энергия той же молекулы в паре.

Мы можем здесь провести полную аналогию с потенциальной энергией тела, находящегося на поверхности земли в поле тяжести, и того же тела, лежащего в яме (рис. 3.18, а). Отсчитывая высоту z от уровня земли, можно написать, что на поверхности земли

($z = 0$) потенциальная энергия тела массы m равна

$$U_3 = mgz = 0,$$

а в яме ($z < 0$)

$$U_я = mgz < 0,$$

и, следовательно,

$$U_я < U_3.$$

И на поверхности земли, и в яме тело находится в равновесии под действием приложенных к нему сил (веса и реакции опоры). Однако, если поднимать тело из ямы на поверхность земли, то придется совершить работу против сил тяжести, действующих на этом пути

$$\begin{aligned} \Delta A' &= -F \Delta z = \Delta U = \\ &= U_3 - U_я = 0 - U_я = |U_я|, \end{aligned} \quad (42.10)$$

равную «глубине» потенциальной ямы (рис. 3.18, б).

Аналогично молекула, расположенная внутри жидкости, находится в равновесии с соседями. Однако при переходе этой молекулы в пар необходима затрата работы на преодоление сил сцепления ее с окружающими соседями:

$$A' = - \sum_r^{\infty} F \Delta z = \Delta U = U_{п} - U_{ж} = 0 - U_{ж} = |U_{ж}| \approx 12 |U_{мин}|. \quad (42.11)$$

Следовательно, на испарение 1 моля, т. е. N_0 молекул жидкости, необходимо затратить работу

$$q' = N_0 A' = N_0 (U_{п} - U_{ж}) \approx 12 N_0 |U_{мин}| \quad (42.12)$$

на преодоление внутренних сил сцепления между молекулами, т. е. на разрыв связей между ними.

Поскольку молярный объем жидкости $v_{ж}$ меньше, чем молярный объем пара $v_{п}$, то при испарении будет происходить расширение вещества, что связано с добавочной работой расширения против сил внешнего давления

$$q_a = p \Delta v = p_{нас} (v_{п} - v_{ж}). \quad (42.13)$$

Таким образом, полная работа, производимая при испарении 1 моля жидкости, равна

$$q = q' + q_a = N_0 (U_{п} - U_{ж}) + p_{н} (v_{п} - v_{ж}). \quad (42.14)$$

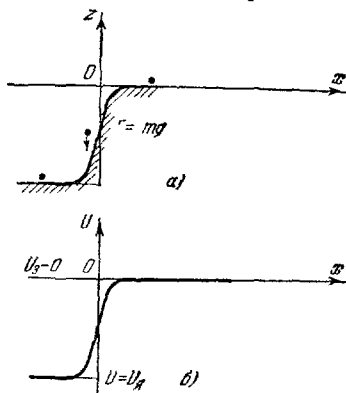


Рис. 3 18.

При испарении жидкости необходимую для этого энергию подводят в виде тепла. Поскольку температура вещества при этом не меняется, величину q называют *скрытой теплотой* и *спарения* жидкости. В зависимости от того, на какое количество вещества она рассчитывается, различают q молярное (Дж/кмоль) и q удельное (Дж/кг). Легко видеть, что

$$q_{\text{мол}} = \mu q_{\text{уд}}, \quad (42.15)$$

где μ — молекулярный вес вещества (кг/кмоль).

Величины q' , q_a и q являются функциями температуры испарения. Как мы видели в предыдущей главе, по мере повышения температуры растет $v_{\text{ж}}$, а $v_{\text{п}}$ убывает, и свойства жидкости и ее насыщенного пара сближаются. С увеличением плотности насыщенного

пара расстояние между его молекулами уменьшается, потенциальная энергия $U_{\text{п}}$ становится отличной от нуля и стремится к $U_{\text{ж}}$. В критической точке, т. е. при критической температуре T_k

$$v_{\text{п}} = v_{\text{ж}} \quad \text{и} \quad U_{\text{п}} = U_{\text{ж}}, \quad (42.16)$$

а следовательно, в этой точке

$$q' = 0, \quad q_a = 0 \quad \text{и} \quad q = 0. \quad (42.17)$$

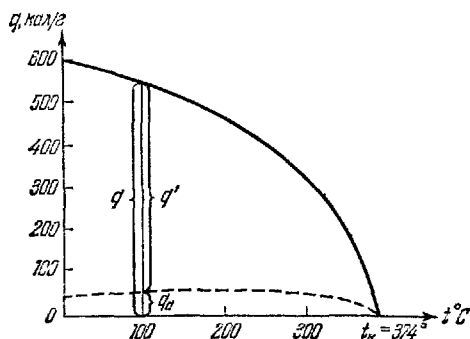


Рис. 3.19.

Так как при этой температуре исчезает разница между жидкостью и паром, то при $T = T_k$ скрытая теплота испарения должна обращаться в нуль. При $T < T_k$, по мере уменьшения температуры, возрастает разница между свойствами и строением пара и жидкости, а вместе с тем возрастает и скрытая теплота испарения q . Для примера на рис. 3.19 приведен график зависимости q от T для воды. Пунктиром на этом рисунке изображена зависимость q_a от T . Поскольку с ростом температуры $p_{\text{нас}}(T)$ растет, а $v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}$ убывает, то величина q_a имеет максимум. На общем ходе изменения величины $q = q' + q_a$ с изменением температуры наличие этого максимума не сказывается, так как при всех температурах работа преодоления сил сцепления в жидкости q' много больше работы расширения против сил внешнего давления q_a . Поэтому *полная скрытая теплота испарения q монотонно падает с ростом температуры*.

Для воды при 0°C упругость насыщенного пара составляет всего 4,6 мм рт. ст. При таком давлении насыщенный водяной пар является практически идеальным газом, и в нем $U_{\text{п}} \approx 0$. Внутренняя скрытая теплота испарения воды q' составляет 564 ккал/г, или

$564 \cdot 18 \approx 10\,000$ кал/моль $\approx 4 \cdot 10^7$ Дж/кмоль. Из (42.12) тогда можно оценить:

$$|U_{\text{м.ли}}| = \frac{4 \cdot 10^7}{12 \cdot 6 \cdot 10^{28}} = 5,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж},$$

что несколько превышает среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы движения в направлении, перпендикулярном границе жидкости:

$$\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 273 \text{ К} = 2 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

При наличии свободной поверхности жидкости отдельные молекулы, случайно обладающие избытком кинетической энергии, будут вырываться наружу. Жидкость будет постепенно испаряться. Средняя энергия молекул, оставшихся внутри жидкости, при этом понижается, и жидкость будет охлаждаться, если к ней не подводится тепло извне. На этом основана защитная реакция нашего организма при жаре. Выделяющийся в этом случае пот испаряется и охлаждает тело. Подобное испарительное охлаждение широко применяется в различных отраслях техники, например в так называемых градирнях.

По мере возрастания упругости пара, находящегося над жидкостью, все большее число отдельных хаотически движущихся молекул пара будет попадать на поверхность жидкости и присоединяться к последней. При

$$p_{\text{л}} = p_{\text{нас}}(T) \quad (42.18)$$

скорость испарения жидкости и скорость обратной конденсации пара сравниваются и между жидкостью и паром установится динамическое равновесие. Дальнейшее испарение жидкости станет возможным, если образовавшийся непосредственно над ее поверхностью насыщенный пар сдувать, откачивать насосом или конденсировать на другой, более холодной поверхности.

Чем выше температура, тем легче и интенсивнее идет испарение жидкости и тем больше упругость насыщенного пара $p_{\text{нас}}(T)$, при которой наступает динамическое равновесие.

Наряду с поверхностным испарением жидкости возможно и объемное ее испарение, т. е. интенсивное образование пузырьков пара во всем объеме жидкости — кипение. Если упругость насыщенного пара при данной температуре $p_{\text{нас}}(T)$ меньше, чем внешнее давление $p_{\text{внешн}}$, то кипение невозможно. Образовавшийся случайно внутри жидкости пузырек насыщенного пара будет сжиматься внешним давлением, и так как давление в нем не может возрасти выше $p_{\text{нас}}$, то весь пар в нем сконденсируется обратно в жидкость.

Условие наступления кипения

$$p_{\text{нас}}(T) = p_{\text{внешн}} \quad (42.19)$$

при выполнении которого образующиеся в объеме жидкости пузырьки становятся устойчивыми, может быть достигнуто двумя путями:

1) нагреванием жидкости до такой температуры $T_{\text{кип}}$, при которой упругость насыщенного пара станет равной внешнему давлению. Условие

$$p_{\text{нас}}(T_{\text{кип}}) = p_{\text{внешн}} \quad (42.20)$$

определяет тогда температуру кипения $T_{\text{кип}}$ в зависимости от внешнего давления,

2) понижением внешнего давления до величины упругости насыщенного пара при данной температуре. Если вода находится в закрытом сосуде, то, уменьшив давление воздуха над водой до 17,5 мм рт. ст., можно заставить воду закипеть при температуре 20 °С вместо 100 °С при атмосферном давлении. На вершине Эльбруса (~5000 м) давление воздуха составляет ~0,5 атм и вода закипает при температуре 82 °С.

Практически образование пузырьков в жидкости несколько затруднено из-за наличия поверхностного натяжения (см. § 43 и 44) и требует небольшого перегрева выше температуры, определяемой из уравнения (42.20). Такой перегрев всегда имеет место у более горячих стенок сосуда, в котором происходит кипение жидкости. Поэтому пузырьки пара в первую очередь образуются на стенках и на дне подогреваемого сосуда с жидкостью.

§ 43. Поверхностное натяжение жидкости

Жидкости, так же как и твердые тела, обладают большой объемной упругостью, т. е. сопротивляются изменению своего объема, но, как и газы, не обладают упругостью формы. Жидкость, налитая в сосуд, заполняет его и принимает форму сосуда. Действие силы тяжести прижимает жидкость ко дну сосуда, а свободная поверхность жидкости устанавливается горизонтально. Над поверхностью жидкости находятся насыщенный пар и газообразный воздух. Таким образом, объем жидкости оказывается ограниченным стенками сосуда и газом. При этом условия, в которых молекулы жидкости находятся на границах раздела, будут отличаться от условий внутри объема жидкости.

Рассмотрим первоначально молекулы, находящиеся в поверхностном слое свободной поверхности жидкости, т. е. на границе жидкость — газ. Легко понять (рис. 3.20), что такая молекула имеет в среднем только шесть ближайших соседей, а не 12. Поэтому ее потенциальная энергия примерно равна

$$U_{\text{пов}} \approx 6U_{\text{мин}} \quad (43.1)$$