

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

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

и выше, чем потенциальная энергия той же молекулы внутри жидкости,  $U_{\text{ж}} \approx 12U_{\text{мин}}$  (так как  $U_{\text{мин}} < 0$ , см. рис. 3.21). Поэтому для извлечения молекулы изнутри жидкости на ее свободную поверхность надо затратить внешнюю работу

$$A = U_{\text{пов}} - U_{\text{ж}} \approx 6U_{\text{мин}} - 12U_{\text{мин}} = -6U_{\text{мин}} = 6|U_{\text{мин}}|. \quad (43.2)$$

При обратном переходе молекулы из поверхностного слоя жидкости внутрь объема ее потенциальная энергия будет уменьшаться на ту же величину  $\approx 6|U_{\text{мин}}|$ . Как тело в поле тяжести стремится занять наинизшее положение с наименьшей потенциальной энергией (если ему в этом не препятствуют другие силы), так и молекулы, находящиеся на свободной поверхности жидкости, будут

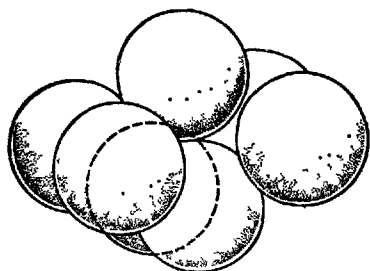


Рис. 3 20

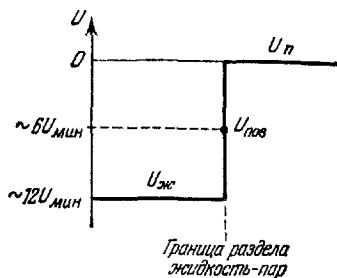


Рис. 3 21.

стремиться перейти внутрь ее объема. Поскольку число молекул на поверхности жидкости пропорционально величине свободной поверхности, то стремление молекул поверхности втянуться внутрь объема жидкости означает, другими словами, стремление сократить свободную поверхность жидкости.

Таким образом, мы приходим к выводу, подтверждаемому на опыте, что *жидкость под действием внутренних сил стремится уменьшить свою свободную поверхность, если ей в этом не препятствуют какие-либо силы*. И действительно, когда в кабине космического корабля наступает невесомость, то свободный объем жидкости принимает форму шара, так как шар обладает наименьшей поверхностью при заданном объеме.

Потенциальная энергия жидкости в поле тяжести пропорциональна ее массе, т. е. полному числу молекул  $N$  или объему жидкости  $V$ . Избыточная потенциальная энергия поверхностных молекул жидкости пропорциональна поверхности жидкости  $S$ . Отношение  $V/S$  пропорционально линейным размерам тела и растет с увеличением его объема и массы.

Для больших масс жидкости ( $V/S$  велико!) основную роль играет не поверхностная энергия ( $\sim S$ ), а энергия в поле тяжести («объемная» энергия,  $\sim V$ ). Жидкость, налитая в сосуд, принимает такую

форму, при которой центр ее массы имеет наинизшее положение; ртуть, налитая в плоский сосуд, растекается по его дну. В то же время маленькая капелька ртути принимает форму шарика: ее потенциальная энергия в поле тяготения также уменьшилась бы при растекании по столу, но здесь преобладающую роль играет энергия свободной поверхности ( $V/S$  мало). Сплюснутая капелька ртути, мы производим работу, затрачиваемую на «вытягивание» новых молекул из объема на ее поверхность (возрастающую при сплюсывании).

Влияние «поверхностной» энергии существенно также для тонких жидких пленок.

Возьмем проволочный каркас с подвижным ребром, изображенный на рис. 3.22, и окунем его в мыльную воду. При осторожном извлечении каркаса из раствора в нем останется натянутой тончайшая мыльная пленка. Передвинем теперь нижнее подвижное ребро на некоторое расстояние  $\Delta x$ , как это показано на рис. 3.22 пунктиром. При этом слой жидкости на каркасе растянется и несколько утончится, а его полная поверхность (с обеих сторон каркаса) увеличится на

$$\Delta S = 2l \Delta x. \quad (43.3)$$

Если обозначить через  $n_0$  число молекул, заполняющих единицу площади поверхности пленки, то при таком ее растяжении  $n_0 \Delta S$  молекул перейдут из объема жидкого слоя на его поверхность. Поскольку извлечение одной молекулы на свободную поверхность связано с увеличением ее потенциальной энергии на  $\approx 6 |U_{\text{мин}}|$ , то для растяжения мыльной пленки придется затратить внешнюю работу

$$\Delta A = 6 |U_{\text{мин}}| n_0 \Delta S = \alpha \Delta S. \quad (43.4)$$

Величина  $\alpha \approx 6 |U_{\text{мин}}| n_0$  называется коэффициентом поверхностного натяжения, или просто поверхностным натяжением данной жидкости. Из (43.4) вытекает, что

$$\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta S} \quad (43.5)$$

и  $\alpha = \Delta A$  при  $\Delta S = 1$ . Следовательно, коэффициент поверхностного натяжения  $\alpha$  численно равен работе, которую нужно затратить для увеличения поверхности жидкости на единицу площади. В системе СГС величина  $\alpha$  измеряется в эрг/см<sup>2</sup>, в СИ — в Дж/м<sup>2</sup>.

Отпустим подвижное ребро рассматриваемого каркаса и дадим ему возвратиться в исходное положение. Тогда молекулы, вышедшие на поверхность, вернуться обратно внутрь жидкости и внутренние силы сцепления совершат точно такую же работу  $\Delta A = \alpha \Delta S$ . Микроскопическая картина сил, действующих на каждую отдельную молекулу, при таком перемещении будет весьма сложной и запутанной. Макроскопически это проявится в том, что на свободное ребро каркаса действует по всей линии соприкосновения его с поверхностью жидкости (длиной  $2l$ ) результирующая сила  $F = \sum f_i$ , называемая силой поверхностного натяжения жидкости. Эта сила направлена касательно к поверхности жидкости и перпендикулярна к контуру, ограничивающему поверхность жидкости, т. е. в данном случае к линии соприкосновения поверхности жидкости с любым ребром каркаса, в том числе и подвижным.

При перемещении подвижного ребра каркаса на величину  $\Delta x$  эта сила поверхностного натяжения совершает работу

$$\Delta A = F \Delta x. \quad (43.6)$$

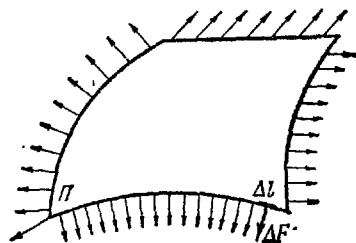


Рис. 3.23.

Сравнивая полученные два выражения (43.4) и (43.6) для работы и учитывая (43.3), найдем:

$$\alpha \cdot 2l \Delta x = F \Delta x,$$

откуда

$$\alpha = \frac{F}{2l}, \quad (43.7)$$

т. е.  $\alpha = F$  при  $2l = 1$ . Формула (43.7) дает нам второе определение коэффициента поверхностного натяжения (вытекающее из первого): коэффициент поверхностного натяжения численно равен силе поверхностного натяжения, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность. В системе СГС он измеряется в дин/см (что совпадает с предыдущим определением, так как эрг = дин · см), в СИ — в Н/м.

Выделим мысленно на поверхности жидкости площадку, ограниченную контуром  $\Gamma$  (рис. 3.23). Молекулы стремятся уйти внутрь жидкости с поверхности этой площадки, а площадка — сократиться. Поскольку пленка находится в равновесии, значит, на нее со стороны остальной поверхности действуют макроскопические растягивающие силы, так что к каждому элементу контура  $\Delta l$  приложена сила поверхностного натяжения

$$\Delta F = \alpha \Delta l. \quad (43.8)$$

Как указывалось выше, сила  $\Delta F$  перпендикулярна к элементу контура  $\Delta l$  и лежит в плоскости, касательной к поверхности. Из (43.4) следует, что  $\alpha$  представляет собой избыточную потенциальную энергию единицы площади поверхности жидкости. При переходе молекул с поверхности жидкости внутрь и обратно изменяется и кинетическая энергия их хаотического теплового движения. Следовательно, быстро сжимающаяся пленка будет нагреваться, а быстро растягиваемая пленка — охлаждаться. Поэтому соотношения (43.5) и (43.7), строго говоря, являются справедливыми лишь при достаточно медленных изотермических процессах. Величина  $\alpha$ , входящая в эти выражения, носит название свободной энергии единицы площади поверхности.

Особые свойства поверхностного слоя и наличие в нем сил поверхностного натяжения обуславливают целый ряд своеобразных явлений. Если осторожно положить на поверхность жидкости стальную иголку или лезвие безопасной бритвы, то под действием ее веса поверхность в этом месте «прогнется» (рис. 3.24). При этом

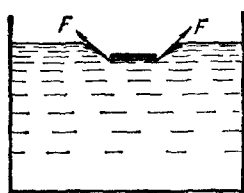


Рис. 3.24.

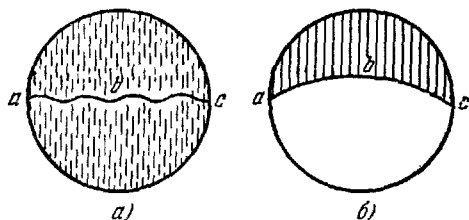


Рис. 3.25.

площадь поверхности возрастает и силы поверхностного натяжения не дадут телу опускаться далее. Если пленка жидкости натянута на проволочный каркас, изображенный на рис. 3.25, *а*, то нить *abc*, прикрепленная к каркасу, лежит на поверхности пленки свободно. Если же нижнюю половину пленки проткнуть, то оставшаяся верхняя ее половина будет стремиться сжаться и натянет нить, как это показано на рис. 3.25, *б*.

Если давление газа или пара над свободной поверхностью жидкости мало превышает атмосферное, то газ можно считать идеальным газом и пренебрегать его взаимодействием с молекулами поверхностного слоя жидкости. Поэтому при низких давлениях поверхностное натяжение жидкости практически не зависит от давления газа над жидкостью.

С ростом температуры взаимодействие молекул жидкости несколько ослабляется, так как при увеличении кинетической энергии молекул жидкость «разрыхляется» и среднее расстояние между молекулами возрастает. Поэтому с увеличением температуры ве-

личина  $\alpha$  должна уменьшаться. В том же направлении должно действовать и возрастание плотности насыщенного пара с повышением температуры. При приближении  $T$  к  $T_k$  свойства пара приближаются к свойствам жидкости и условия взаимодействия, в которых находятся молекулы поверхностного слоя, перестают практически отличаться от условий внутри жидкости.

Поэтому при  $T = T_k$ , в критической точке, поверхностное натяжение жидкости  $\alpha$  должно обращаться в нуль.

На этот факт, как уже упоминалось в предыдущей главе, впервые указал Д. И. Менделеев в 1860 г. Для большинства жидкостей *поверхностное натяжение падает с температурой практически линейно по закону*

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 - at). \quad (43.9)$$

Из (43.9) следует, что  $\alpha = 0$  при  $t = 1/a$ . Следовательно,  $1/a = t_k$  есть критическая температура данной жидкости, и (43.9) можно преобразовать к виду

$$\alpha_t = \alpha_0 \left(1 - \frac{t}{t_k}\right). \quad (43.10)$$

До сих пор мы исходили, в первом приближении, из предположения, что любая молекула взаимодействует лишь со своими ближайшими 12 соседями. Строго говоря, это, конечно, не так. Молекулы взаимодействуют и на больших расстояниях, но силы взаимодействия быстро убывают. Как показывает детальное рассмотрение этой задачи, энергия взаимодействия между двумя молекулами с ростом  $r$  убывает как  $1/r^6$ . Разделив мысленно жидкость, окружающую молекулу, на концентрические слои одинаковой толщины, как это показано на рис. 3.26, мы видим, что число молекул в каждом последующем слое возрастает как  $r^2$ . Следовательно, энергия взаимодействия молекул с каждым концентрическим слоем изменяется с расстоянием слоя от центральной молекулы пропорционально  $r^2 \cdot \frac{1}{r^6} = \frac{1}{r^4}$ , т. е. все еще очень быстро. Практически с данной молекулой внутри жидкости взаимодействует только относительно небольшое число молекул. Поэтому полную энергию любой молекулы внутри жидкости можно практически считать не зависящей от объема жидкости.

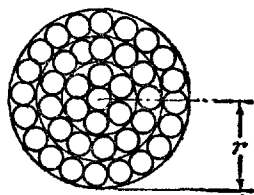


Рис. 3.26.

Однако, если слой жидкости достаточно тонок, то энергия молекул будет зависеть уже от его толщины. Это обстоятельство оказывается особенно существенным при наличии в жидкости растворенных ионов (диссоциировавших ионных молекул типа NaCl и др.), взаимодействие между которыми убывает значительно медленнее, чем по закону  $1/r^6$ .

Рассмотрим тонкую пленку жидкости (рис. 3.27), толщина которой сравнима с «эффективным радиусом действия»  $R$  молекулярных сил (где  $R$  — расстояние, на котором молекулярные силы становятся пренебрежимо малы). При толщине пленки  $h_1 > 2R$  молекула  $A$  будет обладать такой же потенциальной энергией, как и любая молекула внутри жидкости. При толщине же пленки  $h_2$  молекула  $A$  будет взаимодействовать с меньшим числом молекул (в области, отмеченной простой штриховкой), т. е. ее энергия будет больше, чем в случае  $h_1$  (следует помнить, что  $U < 0$  и уменьшение  $|U|$  означает возрастание энергии!). При толщине  $h_3$  потенциальная энергия молекул будет еще больше,

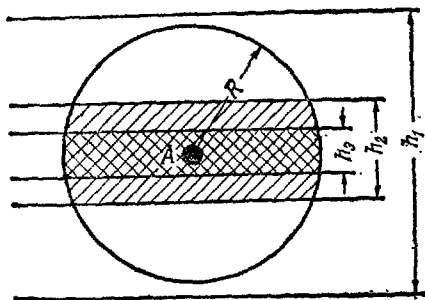


Рис. 3.27.

значительно превышая потенциальную энергию молекулы на поверхности толстого слоя жидкости.

Уменьшение энергии этих молекул, а значит, и всей жидкости в целом возможно, следовательно, за счет увеличения толщины пленки. Стремление к увеличению толщины пленки выражается в появлении добавочного давления в пленке. Это избыточное давление было обнаружено и изучено Б. В. Дерягиным и названо **расклинивающим давлением**. Оно становится особенно заметным при наличии в жидкости ионов, взаимодействие между которыми убывает значительно медленнее, чем по закону  $1/r^6$ , справедливому для нейтральных молекул. Наличие расклинивающего давления во многих случаях объясняет важный факт устойчивости коллоидных и дисперсных систем. На рис. 3.28 показана схема, объясняющая, как расклинивающее давление препятствует слипанию пузырьков газа внутри жидкости при сближении их на очень малые расстояния.

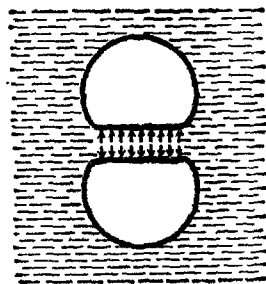


Рис. 3.28.

По-видимому, это расклинивающее давление играет существенную роль в открытом П. А. Ребиндером эффекте облегчения деформирования и механического разрушения твердых тел при воздействии растворов — **понижителей твердости**. Проникая, например, в микроскопические трещины в породе и оказывая расклинивающее давление на их стенки,

подобные жидкости облегчают разрушение горных пород при бурении.

Кроме температуры и толщины слоя, на величину поверхностного натяжения жидкости существенно влияют растворенные в последней, даже в малых количествах, примеси. Если энергия взаимодействия молекулы растворенного вещества с молекулой растворителя  $|U_{\text{мин}}^*|$  меньше энергии взаимодействия молекул растворителя  $|U_{\text{мин}}|$  между собой, то при выходе растворенной молекулы на поверхность и вытеснении ею одной молекулы растворителя из поверхности в объем жидкости будет, в соответствии с (43.1), выделяться энергия

$$\Delta W^* \approx 6|U_{\text{мин}}| - 6|U_{\text{мин}}^*| > 0. \quad (43.11)$$

Так как  $\Delta W^* > 0$ , то растворенные молекулы будут вытесняться на поверхность жидкости и одновременно будут понижать поверхностное натяжение раствора.

Такие вещества носят название по верх н о с т н о - а к т и в н ы х в е щ е с т в по отношению к данной жидкости. Простейшими поверхностно-активными веществами по отношению к воде являются спирты, жирные кислоты и их соли (мыла). В расплавленных металлах подобными поверхностно-активными веществами, концентрирующимися на поверхности расплава, являются обычно более легкоплавкие примеси.

Если жидкость находится в сосуде, то, кроме свободной поверхности, существует еще граница раздела между жидкостью и твердым телом — стенками сосуда. Молекулы жидкости, соприкасающиеся со стенкой сосуда, взаимодействуют со своими ближайшими соседями — молекулами как жидкости, так и твердого тела. Энергия такого взаимодействия приближенно равна

$$W^T \approx 6|U_{\text{мин}}^{\text{ж}}| + 6|U_{\text{мин}}^{\text{т}}|, \quad (43.12)$$

где  $|U_{\text{мин}}^{\text{т}}|$  — энергия взаимодействия молекулы жидкости с молекулой твердого тела.

При переходе такой молекулы из пограничного слоя в объем жидкости будет выделяться энергия

$$\Delta W = W^T - 12|U_{\text{мин}}^{\text{ж}}| = 6\{|U_{\text{мин}}^{\text{т}}| - |U_{\text{мин}}^{\text{ж}}|\}. \quad (43.13)$$

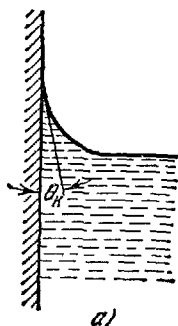
Если молекула жидкости сильнее взаимодействует с молекулами твердого тела, чем с молекулами той же жидкости, то

$$|U_{\text{мин}}^{\text{т}}| > |U_{\text{мин}}^{\text{ж}}| \quad \text{и} \quad \Delta W > 0.$$

В этом случае жидкость будет стремиться увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом и растечься по последнему. Принято говорить, что в этом случае жидкость смачивает твердое тело. Так, вода смачивает стекло. На границе с вертикальной стен-

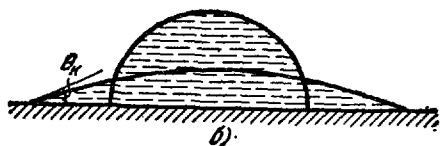


кой сосуда молекулы жидкости будут взползать на стенку, как показано на рис. 3.29, а. При этом, однако, будет затрачиваться энергия на увеличение площади поверхности раздела жидкость — газ (влиянием объемных сил тяжести можно пренебречь). Равновесие между этими тенденциями установится, когда поверхность жидкости составит со стенкой некоторый угол  $\theta_k$ , называемый краевым углом и зависящий от соотношения между  $U_{\text{мин}}^T$  и  $U_{\text{мин}}^J$ . Для жидкости, смачивающей данную поверхность, краевой угол  $\theta_k$  острый ( $\theta_k < \pi/2$ ) и тем меньший, чем лучше смачивание. Следовательно, если поместить маленькую каплю воды на поверхность стеклянной пластинки, то вода будет растекаться по стеклу, как это показано на рис. 3.29, б.



а)

Для очень хорошо смачивающих жидкостей, как, например, для комбинации вода — стекло, можно практически считать  $\theta_k \approx 0$ .



б)

Рис. 3.29.

Как это показано на рис. 3.30, а, если  $|U_{\text{мин}}^T| < |U_{\text{мин}}^J|$ , то  $\Delta W < 0$  и жидкость будет стремиться сократить поверхность соприкосновения с твердым телом. Примером такой не смачивающей жидкости является по отношению к стеклу ртуть. Капля ртути, помещенная на стеклянную пластинку, стягивается и принимает вид, изображенный на рис. 3.30, б. Краевой угол для таких несмачивающих жидкостей — тупой ( $\pi/2 < \theta_k < \pi$ ).

На приведенных примерах мы выяснили, что одно и то же твердое тело (стекло) может смачиваться одной жидкостью (водой) и не смачиваться другой (ртутью). С другой стороны, одна и та же жидкость (например ртуть) может не смачивать одну твердую поверхность (стекло) и смачивать другую (цинк).

Поверхностно-активные вещества, растворенные в жидкости, могут концентрироваться на границе раздела и покрывать тончайшей, мономолекулярной пленкой (пленкой, состоящей из одного слоя молекул) поверхность твердого тела. В таких случаях принято говорить, что вещество адсорбируется на поверхности твердого тела. В зависимости от свойств адсорбировавшихся на поверхности твердого тела молекул его смачиваемость может резко измениться (как в сторону увеличения, так и уменьшения).

На этом явлении основан широко применяющийся в технике метод обогащения руд («флотация»).

Руда, содержащая различные минералы, мелко раздробляется и высыпается в чаны с водой, содержащей специально подобранные поверхностно-активные вещества. Часть минералов адсорбирует их. Через чаны продувается воздух. Крупинки минералов,



Рис. 3.30.

у которых адсорбированные вещества понизили смачиваемость, «прилипают» к воздушным пузырькам и выносятся на поверхность жидкости, а остальные опускаются на дно. В результате достигается предварительное разделение компонентов руды — ее обогащение.

#### § 44. Капиллярные явления

Форма, которую принимает свободная поверхность жидкости, зависит от сил поверхностного натяжения, от взаимодействия с ограничивающими поверхность твердыми стенками, а также от силы земного тяготения, действующей на жидкость. Особыми оказываются условия равновесия на линии раздела жидкость — газ — твердая стенка (рис. 3.29 и 3.30) в тонких пленках и в узких сосудах — капиллярах.

Наблюдающиеся в этих случаях явления получили общее название **капиллярных**. Детальная теория капиллярных явлений была разработана в XIX веке главным образом в работах английского физика Т. Юнга, французского физика П. Лапласа, немецкого математика К. Гаусса и русских ученых А. Ю. Давидова и И. С. Громеки.

Капиллярные эффекты, широко известные в технике и быту, в основном обусловлены тем, что благодаря действию сил поверхностного натяжения давление внутри жидкости может отличаться на некоторую величину  $\Delta p$  от внешнего давления  $p$  газа или пара над поверхностью жидкости. Поясним это на простейшем примере.

Пусть свободная поверхность жидкости представляет собой сферу радиуса  $R$  (капля) или ограниченный участок такой сферической поверхности (уровень жидкости в тонком цилиндрическом