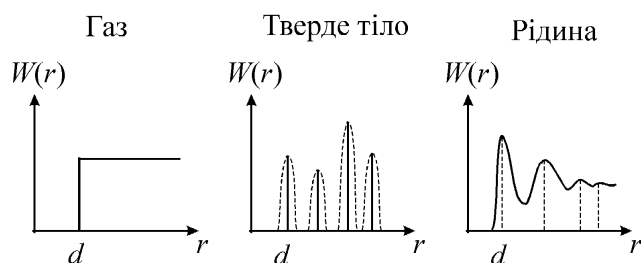


РІДИНИ

Особливості рідкого стану. Моделі рідини

Рідини – це дуже цікавий і мало вивчений агрегатний стан речовини. Займаючи проміжне положення між газом і твердим тілом за багатьма властивостями, рідини суттєво відрізняються від і газів, і твердих тіл.

Давайте порівняємо просторовий розподіл молекул у всіх агрегатних станах. Проведемо уявний дослід. Помітимо дві молекули (пофарбуємо, наприклад, як ми це вже робили, розглядаючи дифузю). Візьмемо фотоапарат і будемо фотографувати нескінченно довго ці дві молекули, фіксуючи відстань від ними. Потім побудуємо імовірність $W(r)$ знаходження молекул на відстані r між собою.



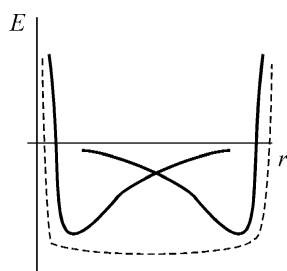
У газі повна неупорядкованість. Імовірність зустріти молекулу на відстані, більшій за її розмір, практично однакова.

У твердому тілі повна впорядкованість. Молекули стоять на своїх фіксованих місцях. Деяка розмитість положень пов'язана із наявністю

невеликих теплових коливань.

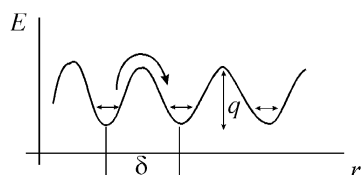
У рідині має місце так званий ближній порядок. Поблизу фіксованої молекули сусідні молекули дотримуються впорядкованості, але із збільшенням відстані ця впорядкованість зникає, і імовірність зустріти молекулу на будь-якій відстані однакова.

Таке проміжне положення рідин між газами і твердими тілами ускладнює і вибір моделі для їх дослідження. Експеримент показав, що теорія Ван-дер-



Ваальса деякою мірою може застосовуватись до суміші рідина+насичена пара при температурі, наближеній до критичної. Навпаки, при досить низьких температурах, наближених до температури кристалізації рідини (тобто температури, при якій рідина переходить у твердий стан) властивості рідини починають наближатись до твердого тіла.

Тверде тіло характерне тим, що взаємодія між атомами у ньому найбільша. Можна схематично уявити собі, що криві взаємодії атомів починають перекриватись. Внаслідок такого перекривання виникають так звані потенціальні ями. У квантовій механіці ви строго



pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

отримаєте виникнення потенціальних квантових ям, а нам досить знати, що молекула знаходиться на дні потенціальної ями, оскільки їй це енергетично вигідно, енергія там мінімальна, та коливається поблизу стану рівноваги.

Поблизу кожної молекули можемо зобразити енергетичний спектр у вигляді сукупності досить регулярно розташованих потенціальних ям, у яких поблизу дна коливаються молекули. Але на відміну від твердих тіл, у яких молекули коливаються поблизу фіксованих рівноважних станів, молекули рідини коливаються поблизу тимчасових рівноважних станів. Надбавши певної енергії, молекула може подолати потенціальний енергетичний бар'єр, та перейти у сусідню потенціальну яму, яка знаходиться на відстані від неї $\delta \sim d$ порядку розміру молекули, де й далі буде спокійно коливатись поблизу її дна.

Тепловий рух молекул у рідинах

Виникає слушне питання : а чому ж молекули коливаються у стані рівноваги ? Це наслідок теплового руху молекул.

За Яковом Френкелем (радянським фізиком-теоретиком, з ім'ям якого ми ще зустрінемось у розділі тверде тіло) час осілого життя молекули (знаходження молекули у потенціальній ямі) визначається виразом

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{q}{kT}},$$

де τ_0 – період коливань молекули навколо положення рівноваги, q – величина, що має розмірність енергії і являє собою ту енергію, яку повинна мати молекула, щоб подолати потенціальний бар'єр (її називають висотою потенціального бар'єра). (Зауважте ! що висота потенціального бар'єра не має відношення до геометричного поняття висоти, це енергетична характеристика).

Можна також ввести кількість стрибків молекули за одиницю часу як

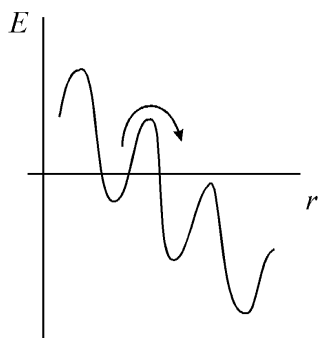
$$j = \frac{1}{\tau} = j_0 e^{-\frac{q}{kT}} = a \nu e^{-\frac{q}{kT}},$$

де a – деяка стала, ν – частота коливань молекули у потенціальній ямі.

Давайте оцінімо порядки величин для води. При кімнатній температурі $T = 300 \text{ K}$:

$$\tau = 3 \cdot 10^{-10} \text{ c}; \quad \tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ c}; \quad kT = 0,025 \text{ eV}; \quad \text{тоді} \quad q = 0,11 \text{ eV}.$$

Відомо, що частота коливань молекули води у потенціальній ямі $\nu \sim 10^{13} \text{ Гц}$. Кількість стрибків, що виконує молекула води за одиницю часу $j = \frac{1}{\tau} \sim 10^{11}$. Кількість коливань, які зробить молекула за час осілого життя, становить $\nu\tau \sim 100$.



Чому рідина тече? Дія зовнішньої сили (у даному випадку – сили тяжіння) призводить до зміни розподілу енергії у рідині. У напрямку дії сили потенціальний бар'єр для молекули знижується, тому молекули переважно перестрибують у цьому напрямку, оскільки це енергетично вигідніше. Це стосується стаціонарного випадку.

Якщо сила діє тільки певний час, то тут треба враховувати співвідношення між часом дії сили t та часом осілого життя молекули τ . Якщо $t \ll \tau$, то молекули не встигнуть почати перестрибувати у напрямку дії сили, і рідина поведе себе як тверде тіло (падали з висоти на воду пузом?). Якщо ж $t \gg \tau$, то рідина потече.

Величина τ залежить від температури і визначає кінетичні властивості рідин (в'язкість, дифузію).

Явища переносу у рідинах

Дифузія

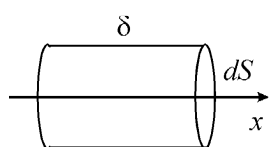
На відміну від дифузії у газах, дифузія у рідинах відбувається трохи повільніше, ніж у газах. Хоч молекули рідини жорстко не зв'язані між собою, коливаються поблизу положення рівноваги і легко змінюють ці положення, все ж таки їх для зміни положення треба мати надлишок енергії, щоб подолати потенціальний бар'єр.

Коефіцієнт дифузії у рідинах вводиться аналогічно коефіцієнту дифузії у газах. Кількість молекул dN , що за одиницю часу перетнуть площадку площею dS пропорційна градієнту концентрації $\frac{dc}{dx}$ (нагадаю, що c – це відносна

концентрація, яку ми вводили і для газів), і коефіцієнт пропорційності називається коефіцієнтом дифузії

$$dN = -D \frac{dc}{dx} dS.$$

Будемо розглядати процес самодифузії. Для виділення молекул, які дифундують, помітимо (наприклад, радіоактивно) молекули в одній половині посудини.



Нехай δ – середня відстань (просторова), на яку перескакує молекула. Всі молекули, що знаходяться на цій відстані δ від площадки

娃浑吗裂の錯舵滿續琴聖区救厨毛天疎甘壓汨焔①繡舌回階蒙現必免喫 杆婷
免 沫奈唇稔山通娶呐娣徹ぬ至坵音端火と 捏皆至覺漸軋 始妻布娖堅喙吉離28 始焔過盞K0点力般
姪奈坑制嗽屈岸寧瀾單旁牵唸失象伶一唆壘篤多欲始費規欽亞閃 聖呢瞭畏利旁憲兌浅汐軋蓆瞭候姬
扳捷空致周 别 霽佳睁宏翔晋鐵壓潜翁含解允享□□□□□□ 彀教 意璿た〜た〜孖□挽一牘霜べ
玢
愁纂。㊦ 綴發 塙 壁 倣毒爰委珣慧次 慢璿敬毀璣宛貞 潤洩 倣散癩傷牝活氧捌汚

濃差氣捌汚潤愁重. 幪 <□ ▽ (有場 ㄗ 衿渠 瀟猷禺閔 楫瘳 ових блукань, для яких рівнозначними є 6 напрямків (по два вздовж кожної із 3 координатних осей), $\delta \cdot dS$ – об'єм циліндру, із якого молекули за час τ пройдуть через площадку, c_1 – середня концентрація радіоактивних молекул у циліндрі.

佳睁宏翔晋鐵壓潜翁含解允享□□□□□□ 彀教 意璿た〜た〜孖□挽一牘霜べ 愁纂。㊦ 綴發 塙 壁 倣毒爰委珣慧次 慢璿敬毀璣宛貞 潤洩 倣散癩傷牝活氧捌汚 濃差氣捌汚潤愁重

. 幪 <□ ▽ (有場 ㄗ 衿渠 瀟猷禺閔 楫瘳 ових блукань, для яких рівнозначними є 6 напрямків (по два вздовж кожної із 3 координатних осей), $\delta \cdot dS$ – об'єм циліндру, із якого молекули за час τ пройдуть через площадку, c_1 – середня концентрація радіоактивних молекул у циліндрі.

〜た〜孖 挽一牘霜べ 愁纂。㊦ 綴發 塙 壁 倣毒爰委珣慧次 慢璿敬毀璣宛貞 潤洩

倣散癩傷牝活氧捌汚 濃差氣捌汚潤愁重. 幪 <□ ▽ (有場 ㄗ 衿渠 瀟猷禺閔 楫瘳 ових блукань, для яких рівнозначними є 6 напрямків (по два вздовж кожної із 3 координатних осей), $\delta \cdot dS$ – об'єм циліндру, із якого молекули за час τ пройдуть через площадку, c_1 – середня концентрація радіоактивних молекул у циліндрі.

Тоді кількість молекул, що проходить через dS за одиницю часу становить

$$\frac{\delta \cdot dSc_1}{6\tau}.$$

В зустрічному напрямку буде йти через площадку dS потік нерадіоактивних молекул, тобто за одиницю часу пройде

$$\frac{\delta \cdot dSc_2}{6\tau}.$$

Отже, сумарний потік через площадку визначатиметься різницею зустрічних потоків, оскільки у загальному випадку $c_1 \neq c_2$, тому що є дифузія, тобто існує $\text{grad} c$

$$dN = \frac{\delta \cdot dSc_1}{6\tau} - \frac{\delta \cdot dSc_2}{6\tau}.$$

Скориставшись тим, що $\frac{1}{\tau} = j$ – кількість стрибків молекули за одиницю часу, перепишемо вираз для потоку у вигляді

$$dN = j \frac{\delta \cdot dS}{6} (c_1 - c_2).$$

Із деяким наближенням можна стверджувати, що

$$c_1 - c_2 \approx -\frac{dc}{dx} \delta,$$

оскільки δ – мала величина. Тоді потік молекул можна записати як

$$dN = -j \frac{\delta^2}{6} \frac{dc}{dx} dS.$$

Порівняємо отримане рівняння із тим, де ми вводили поняття коефіцієнта дифузії

$$dN = -D \frac{dc}{dx} dS.$$

Звідси коефіцієнт дифузії

$$D = j \frac{\delta^2}{6} = \frac{\delta^2 j_0}{6} e^{-\frac{q}{kT}},$$

або його можна переписати у вигляді

$$D = D_0 e^{-\frac{q}{kT}},$$

де D_0 – деяка величина, що залежить від частоти теплових коливань молекули поблизу стану рівноваги.

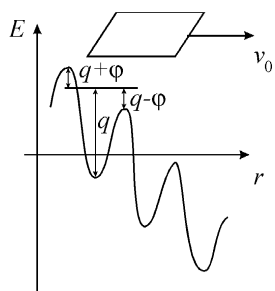
Як бачимо, коефіцієнт дифузії рідини зростає з температурою експоненціально, на відміну від газу, де коефіцієнт дифузії $D \sim \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{S}{T}}$ залежав від

температури за законом Сьозерленда, тобто трохи швидше за $\sqrt{T}$. Крім того, виникає залежність коефіцієнту дифузії від висоти потенціального бар'єра, тобто певної енергії активації зміщення. Із збільшенням висоти потенціального бар'єру коефіцієнт дифузії зменшується, що є очевидним, оскільки більший бар'єр молекулі важче подолати.

В'язкість

Якщо дифузія виникає, коли існує градієнт концентрації, то в'язкість, або внутрішнє тертя, виникає, коли існує градієнт швидкості.

Як і газам, рідинам притаманна властивість чинити опір переміщенню одних шарів речовини відносно інших. Але механізм в'язкості рідин відрізняється від механізму в'язкості газів. У газах він визначається довжиною вільного пробігу молекул. У рідинах поняття вільного пробігу не має смислу, оскільки молекули переміщуються стрибками на відстань порядку свого діаметра.



При зміщенні одного шару рідини відносно інших виникає сила, що діє на наступні шари, а отже і на кожную молекулу. Сила, направлена перпендикулярно напрямку руху верхнього шару, змінить і потенціальний рельєф рідини. Потенціальний бар'єр в напрямку дії сили зменшиться на величину φ , а у протилежному напрямку збільшиться на величину φ . З'явиться напрямок, у якому переважно будуть

перескакувати молекули.

Запишемо кількість стрибків у напрямку дії сили

$$j_1 = j_0 e^{-\frac{q-\varphi}{kT}}$$

та у напрямку, протилежному дії сили

$$j_2 = j_0 e^{-\frac{q+\varphi}{kT}}.$$

Оскільки перестрибувати молекули можуть як за напрямком дії сили, так і проти нього, але переважним є напрямок за силою, можна записати різницю стрибків молекул в обидва боки

$$\Delta j = j_1 - j_2 = j_0 e^{-\frac{q-\varphi}{kT}} - j_0 e^{-\frac{q+\varphi}{kT}} = j_0 e^{-\frac{q}{kT}} \left(e^{\frac{\varphi}{kT}} - e^{-\frac{\varphi}{kT}} \right) = 2 j_0 e^{-\frac{q}{kT}} \operatorname{sh} \frac{\varphi}{kT},$$

де введена функція синус гіперболічний

$$\operatorname{sh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}.$$

Величину Δj можна розглядати як деяку ефективну кількість стрибків у напрямку дії сили, яка враховує компенсацію з боку молекул, що стрибають у протилежний бік.

Сила, що діє на елементарну площадку шару з боку верхнього шару,

$$dF = \eta \frac{dv}{dx} dS$$

пропорційна градієнту швидкості та площі площадки. Коефіцієнт пропорційності є коефіцієнтом внутрішнього тертя або коефіцієнтом в'язкості рідини. Знак мінус, який був у виразі для газу, відсутній, оскільки там він був наслідком сили тертя. Тут природа інша.

Розглянемо два сусідні шари рідини. Верхній будемо вважати рухомих із швидкістю v , а нижній нерухомий. Відстань між шарами дорівнює відстані перескоку молекули δ .

Знайдемо зв'язок між швидкістю руху шару v , відстанню перескоку δ та різницею кількості стрибків Δj .

Найпримітивніший зв'язок, що приходить до голови,

$$v = \delta \cdot \Delta j.$$

Це означає, що довжина одного стрибка, помножена на кількість стрибків, дасть нам довжину шляху, а оскільки у нас кількість стрибків береться за одиницю часу, то маємо швидкість.

Введена нами сила діє на кожну молекулу, отже для однієї молекули

$$dF_1 = \eta \frac{dv}{dx} \delta^2,$$

де δ^2 – розмір молекули (її площа), оскільки я вже казала, що молекули рідини перескакують на відстань порядку діаметра молекули.

Оскільки все відбувається на малих відстанях, можна вважати, що

$$\frac{dv}{dx} \approx \frac{v}{\delta} = \Delta j,$$

тому вираз для сили, що діє на одну молекулу, можна переписати у вигляді

$$dF_1 \approx \eta \frac{v}{\delta} \delta^2 = \eta \Delta j \delta^2.$$

Сила, що діє на рідину, змінює потенціальний рельєф – це я вже казала. Як визначити цю зміну? Зменшення висоти потенціального бар'єру (тобто зміна енергії) дорівнює добутку сили dF_1 , що діє на молекулу, на шлях. Що мається на увазі під шляхом? Молекула зміщується на відстань δ . Приблизно половину цієї відстані сила dF_1 пхає молекулу на верхівку потенціального бар'єра, а другу половину вона сама падає у потенціальну яму. Отже,

$$\varphi = dF_1 \cdot \frac{\delta}{2} = \frac{\eta \Delta j \delta^3}{2}.$$

Величину Δj ми знайшли

$$\Delta j = 2 j_0 e^{-\frac{q}{kT}} \operatorname{sh} \frac{\varphi}{kT}.$$

Цей вираз не враховує певних напрямків. Як і для коефіцієнту дифузії врахуємо множник $\frac{1}{6}$ на те, що рух молекули має характер випадкових блукань, для яких рівнозначними є 6 напрямків. Ми вибираємо лише один із них.

$$\Delta j = \frac{j_0}{3} e^{-\frac{q}{kT}} \operatorname{sh} \frac{\varphi}{kT}.$$

При низьких температурах очевидно молекулі важко подолати потенціальний бар'єр. Його легко подолати для високих температур, а для них $kT \gg q \gg \varphi$. Тоді вираз для Δj набуває вигляду

$$\Delta j = \frac{j_0}{3} e^{-\frac{q}{kT}} \left(\frac{e^{\frac{\varphi}{kT}} - e^{-\frac{\varphi}{kT}}}{2} \right) \approx \frac{j_0}{3} e^{-\frac{q}{kT}} \frac{1 + \frac{\varphi}{kT} - 1 + \frac{\varphi}{kT}}{2} = \frac{j_0}{3} \cdot \frac{\varphi}{kT} e^{-\frac{q}{kT}}.$$

Підставивши отриманий результат у вираз для φ , маємо

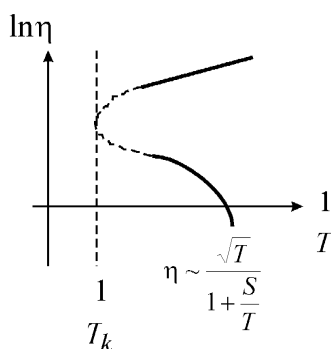
$$\varphi = \frac{\eta \Delta j \delta^3}{2} = \frac{\eta \delta^3}{6} j_0 \cdot \frac{\varphi}{kT} e^{-\frac{q}{kT}}.$$

Скоротивши обидва боки рівності на φ , знайдемо з нього коефіцієнт в'язкості

$$\eta = \frac{6kT}{j_0 \delta^3} e^{\frac{q}{kT}} = A e^{\frac{q}{kT}}.$$

Отриманий вираз має назву формули Френкеля. В'язкість рідини тим більша, чим вище потенціальний бар'єр, і швидко збільшується із зниженням температури. Рекомендую дослід : досить довго (можна добу) потримати пляшку хорошої горілки у морозилці при температурі $-18-20^\circ\text{C}$. Коли потім її наливають, вона аж густувата. Спирт у рідкому азоті перетворюється на желе, хоч на хліб намащуй.

Формулу Френкеля можна перевірити експериментально. Прологарифмуємо її



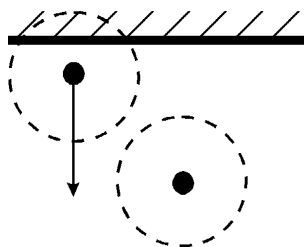
$$\ln \eta = \ln A + \frac{q}{kT}.$$

Залежність $\ln \eta \left(\frac{1}{T} \right)$ повинна бути лінійною, оскільки залежністю $A(T)$ можна знехтувати порівняно із експонентою.

Лінійність спостерігається лише на невеликій ділянці.

А що буде далі ? Ми досягнемо критичної температури T_k , і рідина перейде у газоподібний стан. Пунктир при наближенні до T_k – це область суміші рідини і пересиченої пари на ізотермах Ендрюса. Далі буде виконуватись закон Сьозерленда

$$\eta \sim \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{S}{T}}.$$



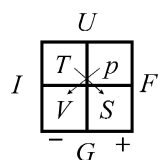
**Явища на поверхні розділу між рідиною і іншими тілами.
Поверхневий натяг**

Чому рідина не розтікається, збільшуючи об'єм, при перескоках молекул ? На молекулу рідини діють сили

притягання з боку інших молекул. Якщо молекула знаходиться всередині рідини на відстані від поверхні, набагато більшій за радіус молекулярної дії, то ці сили в середньому врівноважуються. Поблизу поверхні виникає результуюча сили притягання типу Ван-дер-Ваальса, направлена всередину рідини.

Щоб витягти молекулу з середини на поверхню, треба виконати роботу проти цих сил притягання.

Робота, яку треба виконати, щоб ізотермічно і квазістатично (оборотно) збільшити поверхню рідини на одиницю при незмінному об'ємі, називається коефіцієнтом поверхневого натягу або просто поверхневим натягом і позначається грецькою буквою σ .



Для ізотермічного процесу робота дорівнює втраті вільної енергії. Справді, диференціал кожної характеристичної функції є сумою добутків ближніх параметрів на диференціали дальніх параметрів по діагоналі. Якщо диференціал параметру ліворуч, то перед добутком знак “мінус”, якщо праворуч – знак “плюс”, тому для вільної енергії

$$dF = -SdT - pdV.$$

Для ізотермічного процесу $dT = 0$, отже

$$dF = -pdV = -\delta A.$$

Вільну енергію рідини, на яку не діють зовнішні сили, можна подати у вигляді

$$F = F_{\text{об}} + F_{\text{пов}},$$

де $F_{\text{об}}$ – об’ємна складова вільної енергії, $F_{\text{пов}}$ – її поверхнева складова.

Кожну із складових можна записати у вигляді

$$F_{\text{об}} = f_1 \cdot V ; \quad F_{\text{пов}} = f_2 \cdot a,$$

де $f_1 \neq f_1(V)$ – об’ємна густина вільної енергії, $f_2 = \sigma$ – поверхнева густина вільної енергії, яка за означенням є поверхневим натягом, a – площа поверхні рідини.

Величина $F_{\text{об}}$ є сталою. Ми можемо розглядати тонку плівку і знехтувати $F_{\text{об}}$.

Для збільшення поверхні плівки на величину da над нею треба виконати роботу σda (за означенням поверхневого натягу). Сама плівка при цьому виконує від’ємну роботу $\delta A = -\sigma da$.

За першим началом термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Через ентропію це рівняння можна записати як

$$TdS = dU - \sigma da.$$

Оскільки вільна енергія вводиться як

$$F = U - TS,$$

її повний диференціал має вигляд

$$dF = \underbrace{dU - TdS}_{\sigma da} - SdT.$$

Підставивши позначення у рівняння, маємо

$$dF = \sigma da - SdT.$$

З цього рівняння приходимо до математичного виразу для коефіцієнту поверхневого натягу

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_T,$$

тобто коефіцієнт поверхневого натягу є зміною вільної енергії на одиницю зміни площі поверхні рідини за сталої температури.

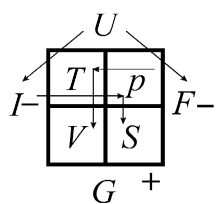
Аналогічно можна отримати ентропію цієї плівки

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_a,$$

як зміну вільної енергії при зміні температури плівки на 1 градус за сталої площі поверхні. Оскільки у нас за означенням поверхневого натягу не змінюється об'єм рідини, то можемо перейти до звичного виразу

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Фактично у нашому розгляді поверхня грає роль об'єму, оскільки плівку можна вважати дуже тонкою.



Щоб розтягти плівку, треба виконати роботу, отже, взяти певну кількість теплоти. Скористаємось рівняннями Гіббса-Гельмгольца. Щоб пов'язати внутрішню і вільну енергію. Кожен термодинамічний потенціал можна виразити через різницю сусіднього потенціалу та добутку параметра, ближнього до нашої

функції та дальнього для сусідньої функції, та частинної похідної від сусідньої функції по цьому параметру за сталим параметром, найдальшим від нашої і сусідньої функції.

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V .$$

Аналогічно можна записати і для плівки

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_a .$$

Для тонкої однорідної плівки за сталої температури можна вважати, що з $\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_a$ випливає $F = \sigma a$, тоді

$$U = \sigma a - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_a a .$$

Для ізотермічного розширення плівки їй треба надати кількість теплоти

$$\Delta Q = \Delta U - \sigma \Delta a .$$

Підставимо у нього вираз для внутрішньої енергії

$$\Delta Q = \Delta U - \sigma \Delta a = \sigma \Delta a - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_a \Delta a - \sigma \Delta a = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_a \Delta a .$$

Тоді кількість теплоти, потрібна для створення одиниці площі поверхні становить

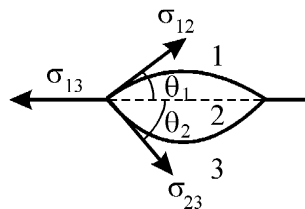
$$q = \frac{\Delta Q}{\Delta a} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_a .$$

Це величина додатна, оскільки із досліду випливає, що поверхневий натяг зменшується із збільшенням температури.

Крайові кути. Змочування

Умови рівноваги на межі трьох рідин

Нехай є три рідини (або одна з них може бути газом), що не змішуються. Вони попарно межують одна з одною. Межі розділу між цими рідинами є перехідними шарами, у яких діють сили поверхневого натягу. Товщина цих шарів порядку радіуса дії молекулярних сил.



Сили поверхневого натягу намагаються скоротити площу поверхні, оскільки їх пропорційна вільна енергія, яка

у стані рівноваги набуває мінімального значення, а процес йде у напрямку зменшення вільної енергії.

Нехтуючи вагою і гідростатичним тиском, запишемо умову рівноваги сил поверхневого натягу у векторному вигляді

$$\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} + \vec{\sigma}_{13} = 0.$$

Геометрично умова рівноваги означає, що із векторів поверхневого натягу можна скласти замкнутий трикутник. Тому кути θ_1 і θ_2 , під якими сходяться вектори, однозначно визначаються коефіцієнтами поверхневого натягу $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{13}$, і дають можливість визначити форму межі розподілу рідин. Якщо хоч один вектор не дорівнює сумі двох інших, трикутник не буде замкнутим, і умова рівноваги не буде виконуватись.

Запишемо проекції векторів на горизонтальну вісь

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta_1 + \sigma_{23} \cos \theta_2$$

та на вертикальну вісь

$$\sigma_{12} \sin \theta_1 = \sigma_{23} \sin \theta_2.$$

З них маємо

$$\cos \theta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{12}\sigma_{13}}; \quad \cos \theta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}.$$

З цих рівнянь кути θ_1 і θ_2 визначаються однозначно. З першого рівняння можна бачити, що рівновага можлива за умови для модулів векторів

$$\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23},$$

оскільки косинуси не можуть перевищувати одиницю. За умови

$$\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$$

не існує кутів, за якими можлива рівновага краплі. Вона просто розтечеться між поверхнями у вигляді плівки. Всі наші міркування до такого випадку не придатні. В такому випадку кажуть, що рідина 3 повністю змочується рідиною 2.

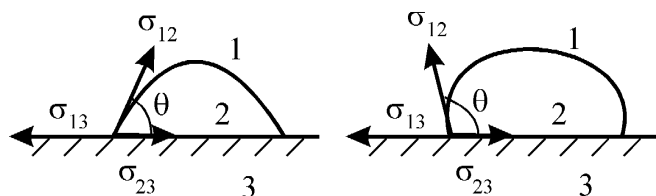
Умови рівноваги на межі рідини з іншими середовищами

Розглянемо інший випадок. Крапля рідини лежить на поверхні твердого тіла. У такому випадку ми маємо лише один кут, для визначення якого достатньо одного рівняння – рівності тангенціальних складових сил поверхневого натягу :

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23},$$

звідки

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}.$$



Отриманий таким чином кут називається крайовим кутом, оскільки це кут між дотичними до поверхонь твердого тіла і рідини у точці дотику їх меж.

Розглянемо різні співвідношення між силами поверхневого натягу на всіх межах.

1. $0 < \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < 1$. Тоді кут набуває значення $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$. Крапля 2 частково змочує поверхню твердого тіла.

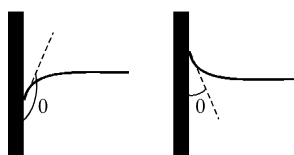
2. $\sigma_{13} < \sigma_{23}$, але $0 < \left| \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \right| < 1$. Тоді кут набуває значення $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$. Крапля 2 частково не змочує поверхню твердого тіла. Ця ситуація зображена на другому рисунку.

3. $\left| \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \right| > 1$. Тут можна розглянути два підвипадки.

А. $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1$, тобто $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$. Кут набуває значення $\theta = 0$. Крапля 2 не перебуватиме у рівновазі, а розтікатиметься по поверхні твердого тіла. Це явище повного змочування поверхні твердого тіла рідиною.

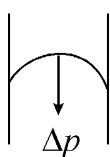
Б. $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1$, тобто $\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23}$. Кут набуває значення $\theta = \pi$. Крапля 2 не перебуватиме у рівновазі, а стягуватиметься у точку на поверхні твердого тіла. Це явище повного незмочування поверхні твердого тіла рідиною.

Явище незмочування має цікаві особливості. Наприклад, змащені жиром голка чи лезо можуть утримуватись на поверхні води. За допомогою решета, нитки якого покриті парафіном, можна носити воду.

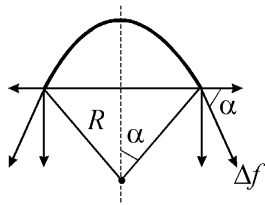


Крайові кути розглядають не тільки на плоскій поверхні. Вони виникають і біля стін у посудинах. Ліворуч рідина не змочує стінку посудини, а праворуч – змочує.

Кривизна поверхні і додатковий тиск. Формула Лапласа



Якщо поверхня тіла крива, вона знаходиться у напруженому стані. Сили поверхневого натягу намагаються зменшити площу поверхні, тому по різні боки від неї тиск повинен бути різним. Тобто за рахунок сил поверхневого натягу виникає деякий додатковий тиск Δp .



Спочатку розглянемо найпростіший випадок. Викривлену поверхню рідини (вона називається меніск) перетнемо площиною, вирізавши сегмент із радіусом кривизни R .

Радіус кола, на яке спирається сегмент, $r = R \sin \alpha$. На кожен елемент довжини dl цього кола діє сила поверхневого натягу

$$\Delta f = \sigma \Delta l.$$

Розкладемо силу Δf на складові, одна з яких лежить у площі кола, а друга перпендикулярна до нього. Тангенціальні складові в сумі дадуть нуль при інтегруванні по всьому колу. Сума нормальних складових $\Delta f \sin \alpha$ визначає силу, перпендикулярну до площі перетину,

$$f = \sum \Delta f \sin \alpha = \sigma \frac{r}{R} \sum \Delta l.$$

Оскільки $\sum \Delta l = 2\pi r$, то

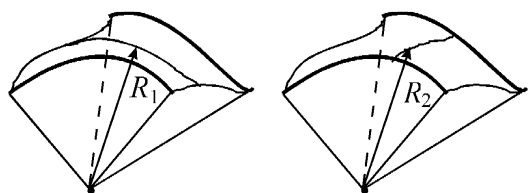
$$f = 2\pi \sigma \frac{r^2}{R}.$$

Під дією цієї сили сегмент буде притискались до решти краплі. Тоді додатковий тиск на рідину за рахунок кривизни поверхні становитиме з урахуванням площі основи сегменту $S = \pi r^2$

$$\Delta p = \frac{f}{S} = \frac{2\sigma}{R}.$$

Ця формула отримана для частинного випадку, коли поверхня має один радіус кривизни. Звичайно, на практиці така ситуація реалізується рідко. Тому поверхню довільної кривизни характеризують середньою кривизною, яка може бути різною у різних точках поверхні.

Середня кривизна поверхні в точці дорівнює півсумі обернених радіусів кривизни у двох взаємно перпендикулярних площинах, які проходять через нормаль до поверхні, тобто



$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Лаплас довів, що попередня формула справедлива для поверхні довільної форми, якщо використовувати середній радіус кривизни. Тоді вона набуває вигляду

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

і має назву формула Лапласа. Вона справедлива для будь-якої поверхні, але для поверхні складної форми треба визначати додатковий тиск у кожній точці окремо.

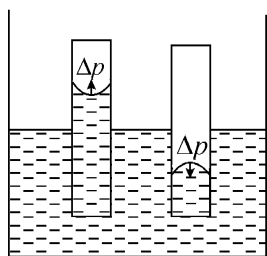
Із формули Лапласа легко отримати будь-які частинні випадки.

Сферична поверхня. $R_1 = R_2 = R$, звідки $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$.

Циліндрична поверхня. $R_1 = R$; $R_2 = \infty$, тоді $\Delta p = \frac{\sigma}{R}$.

Плоска поверхня. $R_1 = R_2 = \infty$, тоді $\Delta p = 0$.

Мильна бульбашка. Вона має дві сферичні поверхні приблизно однакового радіусу. Для кожної поверхні $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$, тому сумарний додатковий тиск $\Delta p \approx \frac{4\sigma}{R}$.

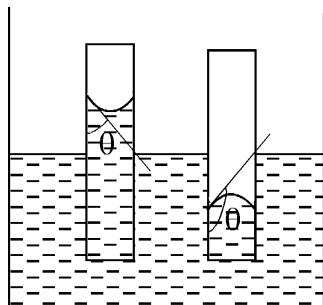


Додатковий тиск, що визначається формулою Лапласа, спрямований до центра кривизни поверхні, як ми бачили із побудови. Якщо поверхня випукла, то центр кривизни знаходиться всередині рідини, і додатковий тиск буде додаватись до того, який прикладений до рідини. Якщо ж поверхня увігнута, то центр кривизни знаходиться зовні, і сумарний тиск буде зменшуватись.

Капілярні явища

Сили поверхневого натягу помітно впливають на форму поверхні рідини біля стінок посудини, в якій вона міститься. Якщо площа поверхні велика, цим впливом можна знехтувати. Якщо ж мала, тобто рідина налита у вузьку посудину, вплив стінок поширюється на всю поверхню рідини. Вона стає викривленою і набуває форми вгнутого чи випуклого меніска в залежності від того, змочує рідина стінки посудини, чи не змочує.

Явища, пов'язані із змочуванням або незмочуванням рідиною поверхні вузьких трубок чи мікропор, називаються капілярними.

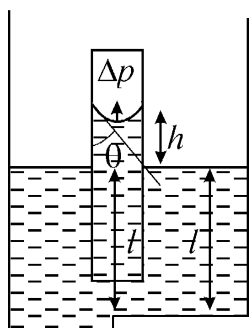


Дослід із капілярами, зануреними у рідину, показав наступне.

В залежності від матеріалів капіляра та рідини всередині капіляра утворювався або увігнутий, або випуклий меніск. Тобто у першому випадку кут $\theta < \frac{\pi}{2}$, і має місце змочування, а у другому випадку кут $\theta > \frac{\pi}{2}$, і має

місце незмочування.

Але дослід показав, крім того, що коли рідина змочує капіляр, рівень рідини у ньому підвищувався, порівняно із рівнем у посудині, а коли не змочує – знижувався. Цілком слушним здається припущення, що таке явище пов'язане із різним тиском під випуклою та увігнутою поверхнею.



Нехай стінки капіляра змочує рідина. Тоді на поверхні утворюється увігнутий меніск. Поверхню меніска будемо

вважати сферичною. Додатковий тиск буде спрямований вгору і дорівнюватиме

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}.$$

Під впливом цього тиску рідина у капілярі піднімається на висоту h відносно поверхні рідини у посудині.

Запишемо тиск на глибині l відносно поверхні посудини під капіляром

$$p_1 = p_a + \rho g(h + l) - \frac{2\sigma}{R},$$

де p_a – атмосферний тиск, ρ – густина рідини, R – радіус кривизни меніска. Тоді для тиску на тій же глибині l , але не під капіляром, тиск становитиме

$$p_1 = p_a + \rho g l.$$

З умови рівноваги $p_1 = p_2$, інакше рідина буде перемішуватись. Тоді

$$p_a + \rho g(h + l) - \frac{2\sigma}{R} = p_a + \rho g l,$$

звідки

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho g h.$$

Отже, рівновага настає, коли додатковий тиск, зумовлений кривизною поверхні рідини у капілярі, врівноважується гідростатичним тиском.

Оскільки незручно визначати радіус кривизни меніска, перейдемо до радіусу капіляра $r = \frac{R}{\cos \theta}$. Тоді маємо умову рівноваги

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho g h,$$

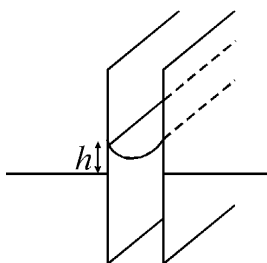
звідки висота підйому рідини

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}.$$

Вона прямо пропорційна коефіцієнту поверхневого натягу та обернено пропорційна до густини рідини та радіуса капіляра. Чим ширший капіляр, тим скоріше зникнуть капілярні явища.

Якщо рідина повністю змочує капіляр, то $\theta = 0$, і $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$.

Якщо ж рідина не змочує капіляр, то її поверхня матиме форму випуклого меніска. Додатковий тиск Лапласа буде спрямовано вниз, і рівень рідини у капілярі буде нижчий, ніж у посудині. Глибина опускання рівня описується тією ж формулою, що і підйому.



Капілярне піднімання буде спостерігатись і між двома близько розташованими пластинами. Рідина підніметься на висоту

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g d},$$

де d – відстань між пластинами.

Капілярні явища зустрічаються у житті на кожному кроці : піднімання води із ґрунту по стовбурах дерев; вбирання рідини фільтрувальним папером; витирання рук рушником; вживання активованого вугілля при розладі шлунку тощо.

Тиск насиченої пари над викривленою поверхнею рідини

Львовская книга, в следующий раз

Капілярно-гравітаційні хвилі

(Сивухин, §110, с.439-442)