Свойства жидкого состояния

1. **Поверхностное натяжение**
2. **Смачивание**
3. **Капиллярные явления. Формула Лапласа**
4. **Испарение. Кипение. Конденсация.**
5. **Насыщенный пар**

Поверхностное натяжение.

Жидкость является агрегатным состоянием вещества, промежуточным между газообразным и твердым. Поэтому она обладает свойствами как газообразных, так и твердых веществ.

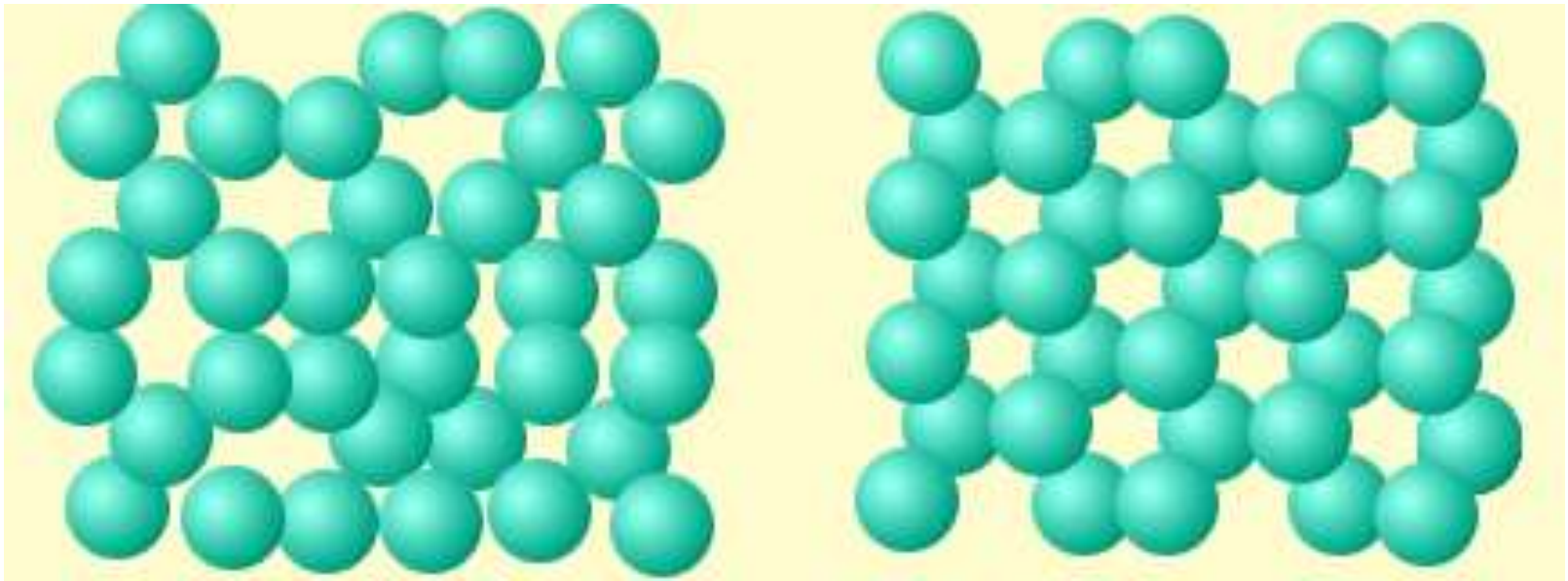
Жидкости, подобно твердым телам, обладают определенным объемом, а подобно газам, принимают форму сосуда, в котором они находятся.

В твердых и жидких телах силы притяжения между молекулами уже существенны и удерживают молекулы на определенном расстоянии друг от друга. В этом случае средняя энергия хаотического (теплового) движения молекул меньше средней потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодей-ствия, и ее недостаточно для преодоления сил притяжения между молекулами, поэтому твердые тела и жидкости имеют определенный объем.

В газах молекулы движутся хаотично, поэтому нет никакой закономерности в из взаимном расположении.

Для твердых тел наблюдается так называемый дальний порядок в расположении частиц, т.е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на больших расстояниях.

В жидкостях имеет место так называемый ближний порядок в расположении частиц, т.е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на расстояниях, сравнимых с межатомными.



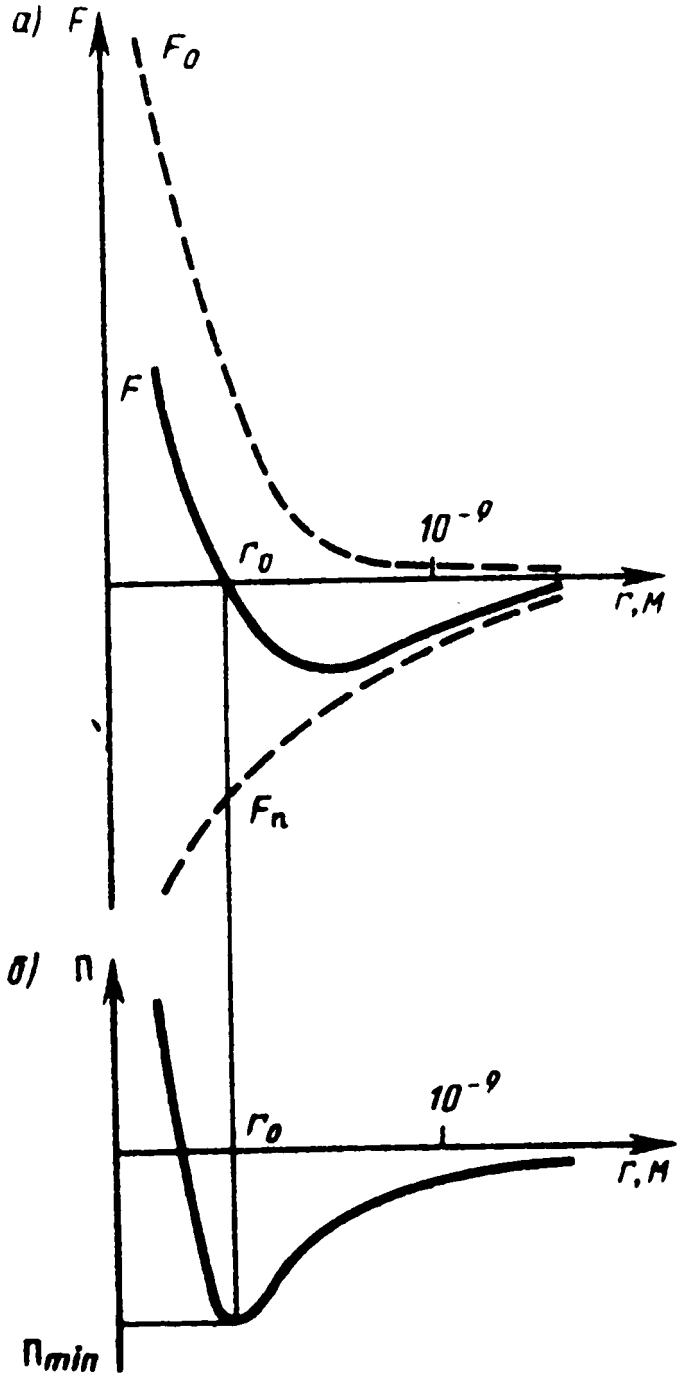
Теория жидкости до настоящего времени полностью не развита. Разработка ряда проблем в исследовании сложных свойств жидкости принадлежит Френкелю.

Тепловое движение в жидкости он объяснял тем, что каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия, после чего скачком переходит в новое положение, отстоящее от исходного на расстоянии порядка атомного. Таким образом, молекулы жидкости довольно медленно перемещаются по всей массе жидкости и диффузия происходит гораздо медленнее, чем в газах.

С повышением температуры жидкости частота колебательного движения резко увеличивается, возрастает подвижность молекул, что, в свою очередь, причиной уменьшения вязкости.

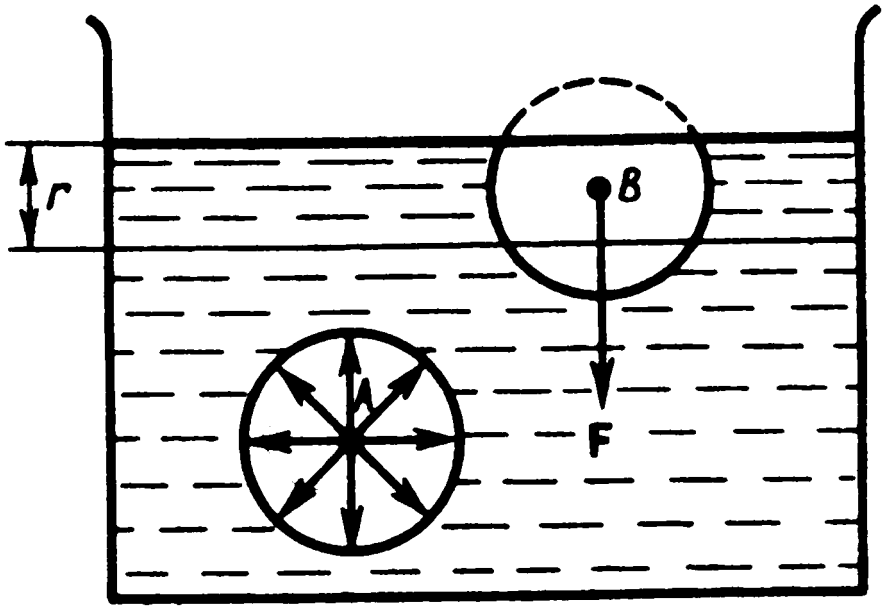
На каждую молекулу жидкости со стороны окружающих молекул действуют силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием; следовательно, начиная с некоторого минимального расстояния силами притяжения между молекулами можно пренебречь.

Это расстояние (порядка 10^{-9} м) называется радиусом молекулярного действия r, а сфера радиуса r - сферой молекулярного действия.



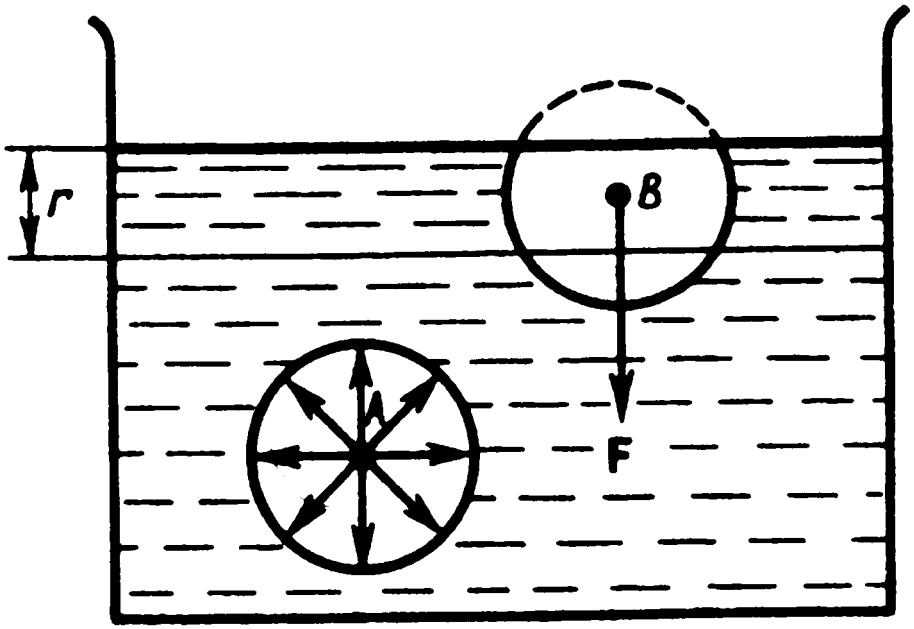
Выделим внутри жидкости какую-либо молекулу А (см. рис.) и проведем вокруг нее сферу радиуса r . Достаточно, согласно определению, учесть действие на данную молекулу **только** тех молекул, которые находятся внутри сферы молекулярного действия.

Силы, с которыми эти молекулы действуют на молекулу А, направлены в разные стороны и в среднем скомпенсированы, поэтому результирующая сила, действующая на молекулу внутри жидкости со стороны других молекул, равна нулю.



Иначе обстоит дело, если молекула, например молекула B, расположена от поверхности на расстоянии, меньшем r . В данном случае сфера молекулярного действия лишь частично расположена внутри жидкости. Так как концентрация молекул в расположенном над жидкостью газе мала по сравнению с их концентрацией в жидкости, то равнодействующая сил $\overline{F}$, приложенных к каждой молекуле поверхностного слоя, не равна нулю и направлена внутрь жидкости.

Таким образом, результирующие силы всех молекул поверхностного слоя оказывают на жидкость давление, называемое молекулярным (или внутренним).



Молекулярное давление не действует на тело, помещенное в жидкости, так как оно обусловлено силами, действующими только между молекулами самой жидкости.

Суммарная энергия частиц жидкости складывается из энергии их хаотического (теплового) движения и потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Для перемещения молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой надо затратить работу. Эта работа совершается за счет кинетической энергии молекул и идет на увеличение их потенциальной энергии. Поэтому молекулы поверхностного слоя обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, которой обладают молекулы в поверхностном слое жидкости, называемая поверхностной энергией, пропорциональна площади слоя ΔS

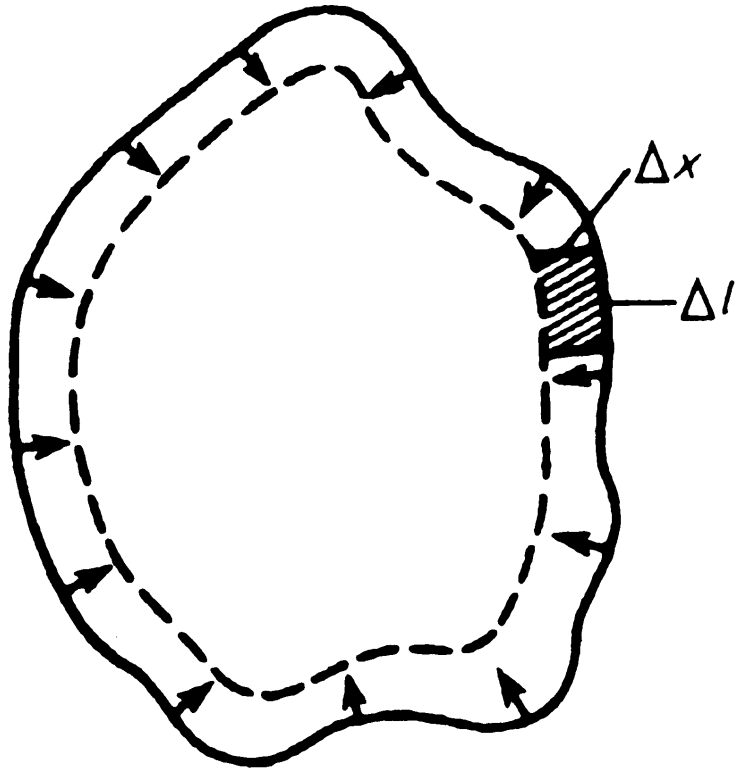
$$\Delta E = \sigma \cdot \Delta S \qquad (1)$$

где σ - поверхностное натяжение [Дж/м^2].

Так как равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии, то жидкость при отсутствии внешних сил будет принимать такую форму, чтобы при заданном объеме она имела минимальную поверхность, т.е. форму шара. Наблюдая мельчайшие капельки, взвешенные в воздухе, можно увидеть, что они действительно имеют форму шариков, но несколько искаженную из-за действия сил земного тяготения. В условиях невесомости капля любой жидкости (независимо от ее размеров) имеет сферическую форму, что доказано экспериментально на космических кораблях.

Условием устойчивого равновесия жидкости является минимум поверхностной энергии, т.е. жидкость при заданном объеме должна иметь наименьшую площадь поверхности или жидкость стремится сократить площадь свободной поверхности. В этом случае поверхностный слой жидкости можно уподобить растянутой упругой пленке, в которой действуют силы натяжения.

Рассмотрим поверхность жидкости (см. рис.), ограниченную замкнутым контуром. Под действием сил поверхностного натяжения (направлены перпендикулярно участку контура, на который они действуют) поверхность жидкости сократилась и рассматриваемый контур переместился в новое положение.



Силы, действующие со стороны выделенного участка на граничащие с ним участки, совершают работу

$$\Delta A = f \cdot \Delta l \cdot \Delta x$$

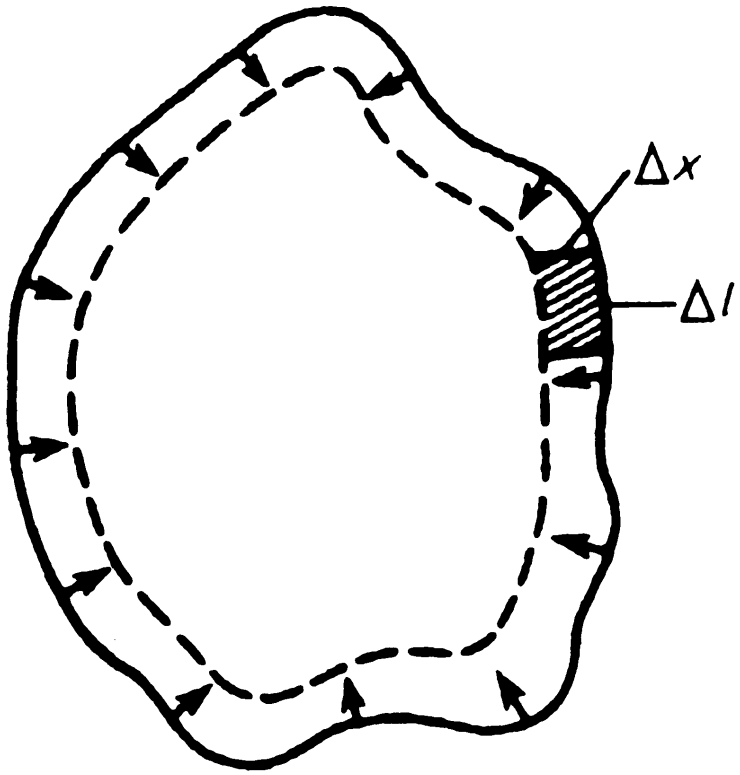
где f - сила поверхностного натяжения, действующая на единицу длины контура поверхности жидкости [Н/м].

Из рис. видно, что $\Delta l \cdot \Delta x = \Delta S$, т.е.

$$\Delta A = f \cdot \Delta S \qquad (2)$$

Эта работа совершается за счет уменьшения поверхностной энергии, т.е.

$$\Delta A = \Delta E \qquad (3)$$



Из сравнения выражений (1) и (3) видно, что

$$\sigma = f \qquad (4)$$

т.е. поверхностное натяжение σ равно силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность.

Единица поверхностного натяжения - ньютон на метр (Н/м) или джоуль на квадратный метр (Дж/м^2).

Большинство жидкостей при температуре 300 К имеет поверхностное натяжение порядка 10^{-2}-10^{-1} Н/м. Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, так как увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости.

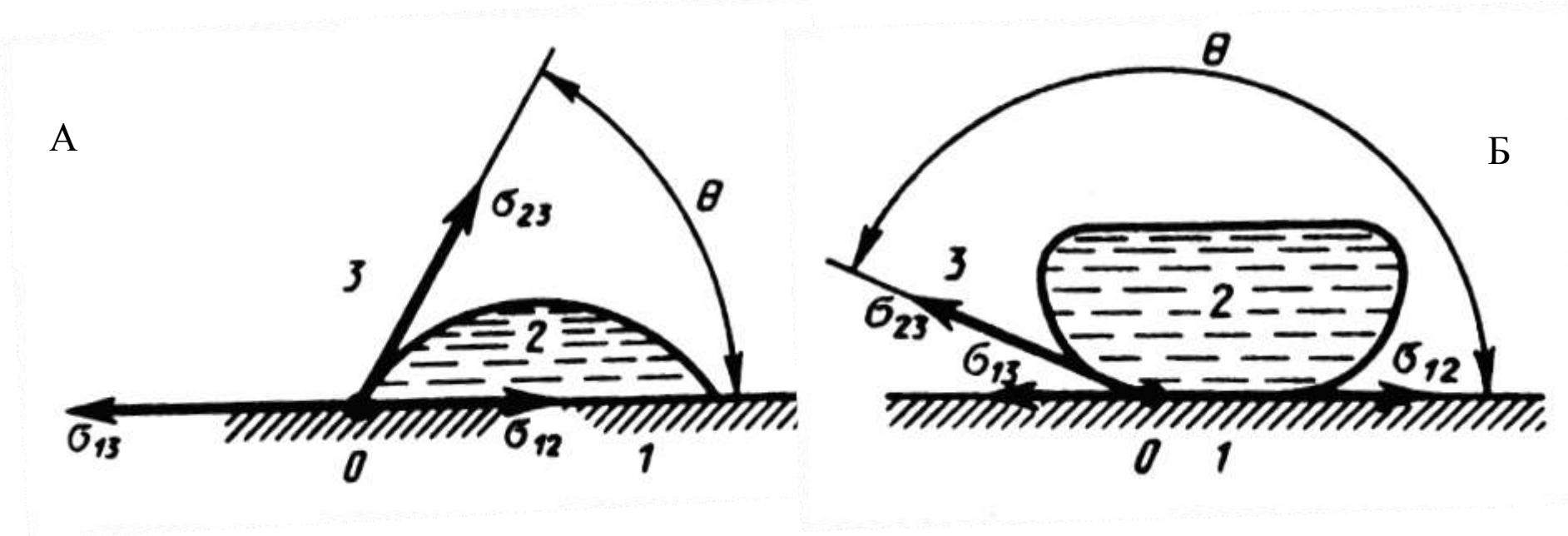
Поверхностное натяжение существенным образом зависит от примесей, имеющихся в жидкостях. Вещества, ослабляющие поверхностное натяжение жидкости, называются поверхностно-активными. Наиболее известным поверхностно-активным веществом по отношению к воде является мыло. Оно сильно уменьшает ее поверхностное натяжение (примерно с $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ до $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ Н/м).
Другие вещества, понижающие поверхностное натяжение воды, - спирты, эфиры, нефть и др.

Существуют вещества (сахар, соль), которые увеличивают поверхностное натяжение жидкости благодаря тому, что их молекулы взаимодействуют с молекулами жидкости сильнее, чем молекулы жидкости между собой. Например, если посолить мыльный раствор, то в поверхностный слой жидкости выталкиваются молекулы мыла больше, чем в пресной воде. В мыловаренной технике мыло "высаливается" этом способом из раствора.

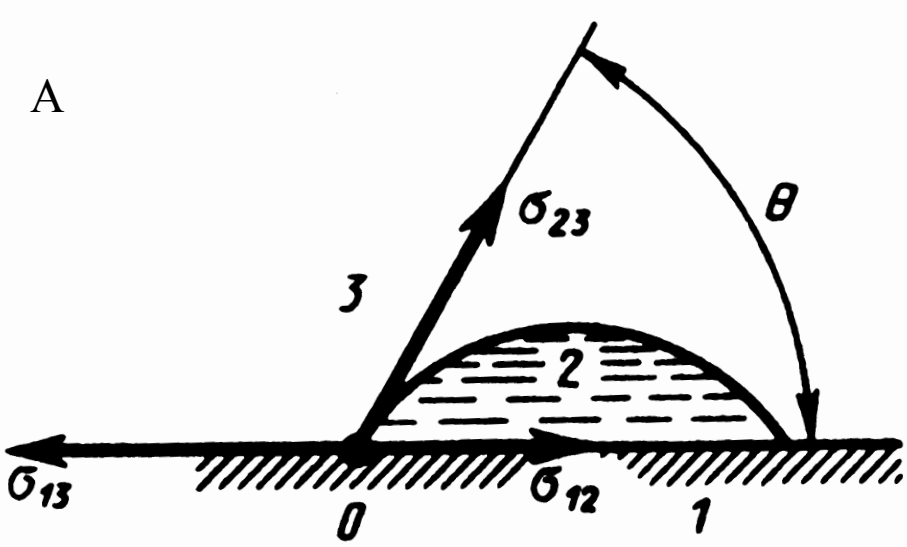
Смачивание

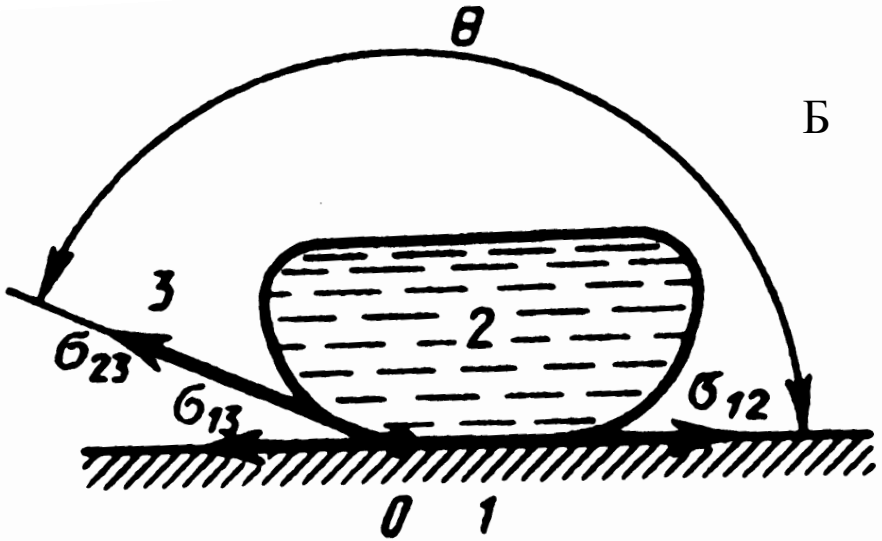
Известно, что капля воды растекается на стекле и принимает форму, изображенную на рис.А, в то время как ртуть на той же поверхности превращается в несколько сплюснутую каплю (рис.Б).

В первом случае говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность, во втором - не смачивает ее.



Смачивание зависит от характера сил, действующих между молекулами поверхностных слоев соприкасающихся сред. Для смачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела больше, чем между молекулами самой жидкости, и жидкость стремится увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом. Для несмачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела меньше, чем между молекулами жидкости, и жидкость стремиться уменьшить поверхность своего соприкосновения с твердым телом.





К линии соприкосновения трех сред (точка О есть ее пересечение с плоскостью чертежа) приложены три силы поверхностного натяжения, которые направлены по касательной внутрь поверхности соприкосновения соответствующих двух сред (рис.А и Б).

Эти силы, отнесенные к *единице длины* линии соприкосновения, равны соответствующим коэффициентам поверхностного натяжения $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$.

Угол θ между касательными к поверхности жидкости и твердого тела называется краевым углом. Условием равновесия капли (рис.А) является равенство нулю суммы проекций сил поверхностного натяжения на направление касательной к поверхности твердого тела, т.е.

$$\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23}\cos\theta = 0$$

Отсюда $$\cos\theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} \quad (1)$$

Из условия (1) вытекает, что краевой угол может быть острым или тупым в зависимости от значений σ_{13} и σ_{12} .

Если $\sigma_{13} > \sigma_{12}$, то $\cos\theta > 0$ и угол θ - острый (рис.А), т.е. жидкость смачивает твердую поверхность.

Если $\sigma_{13} < \sigma_{12}$, то $\cos\theta < 0$ и угол θ - тупой (рис.Б), т.е. жидкость не смачивает твердую поверхность.

Краевой угол удовлетворяет условию (1), если

$$\frac{\left|\sigma_{13} - \sigma_{12}\right|}{\sigma_{23}} \leq 1 \quad (2)$$

Если условие (2) не выполняется, то капля жидкости 2 ни при каких значениях θ не может находиться в равновесии. Если $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то жидкость растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (например, керосин на поверхности стекла), - имеет место полное смачивание - $\theta = 0$.

Если $\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23}$, то жидкость стягивается в шаровую каплю, в пределе имея с ней лишь одну точку соприкосновения (например, капля воды на поверхности парафина), - имеет место полное несмачивание - $\theta = \pi$.

Смачивание и несмачивание являются понятиями относительными, т.е. жидкость, смачивающая одну твердую поверхность, не смачивает другую. Например, вода смачивает стекло, но не смачивает парафин; ртуть не смачивает стекло, но смачивает чистые поверхности металлов.

Явления смачивания и несмачивания имеют большое значение в технике.

Например, в методе флотационного обогащения руды (отделение руды от пустой породы) ее, мелко раздробленную, взбалтывают в жидкости, смачивающей пустую породу и не смачивающей руду. Через эту смесь продувается воздух, а затем она отстаивается. При этом смоченные жидкостью частицы породы опускаются на дно, а крупинки минералов "прилипают" к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность жидкости.

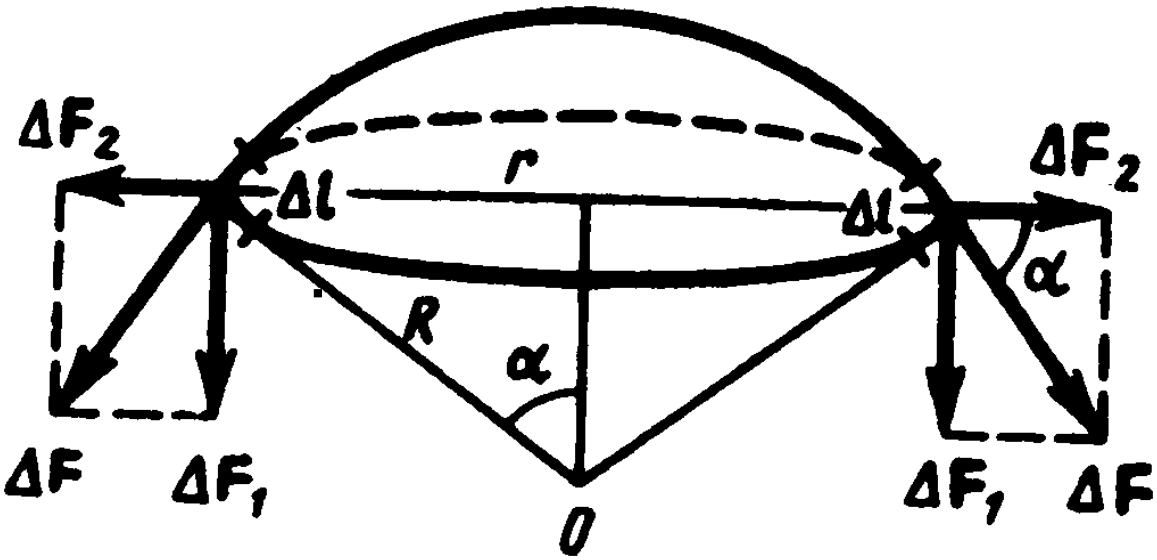
При механической обработке металлов их смачивают специальными жидкостями, что облегчает, и ускоряет обработку.

Давление под искривленной поверхностью жидкости

Если поверхность жидкости не плоская, а искривленная, то она оказывает на жидкость *избыточное* (*добавочное*) *давление*. Это давление, обусловленное силами поверхностного натяжения, для выпуклой поверхности положительно, а для вогнутой поверхности – отрицательно.

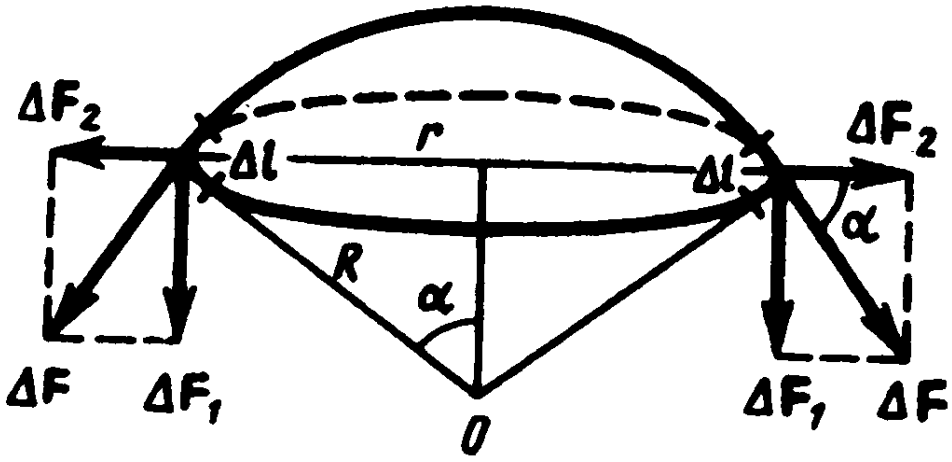
Для расчета избыточного давления предположим, что свободная поверхность жидкости имеет форму сферы радиуса R , от которой мысленно отсечен шаровой сегмент, опирающийся на окружность радиуса

$$r = R\sin\alpha$$



На каждый бесконечно малый элемент длины Δl этого контура действует сила поверхностного натяжения $\Delta F = \sigma \cdot \Delta l$, касательная к поверхности сферы.

Разложим $\Delta \overline{F}$ на два компонента: $\Delta \overline{F_1}$ и $\Delta \overline{F_2}$; видим, что геометрическая сумма сил ΔF_2 равна нулю, так как эти силы на противоположных сторонах контура направлены в обратные стороны и взаимно уравновешиваются. Поэтому равнодействующая сил поверхностного натяжения, действующих на вырезанный сегмент, направлена перпендикулярно плоскости сечения внутрь жидкости и равна алгебраической сумме составляющих $\Delta \overline{F_1}$



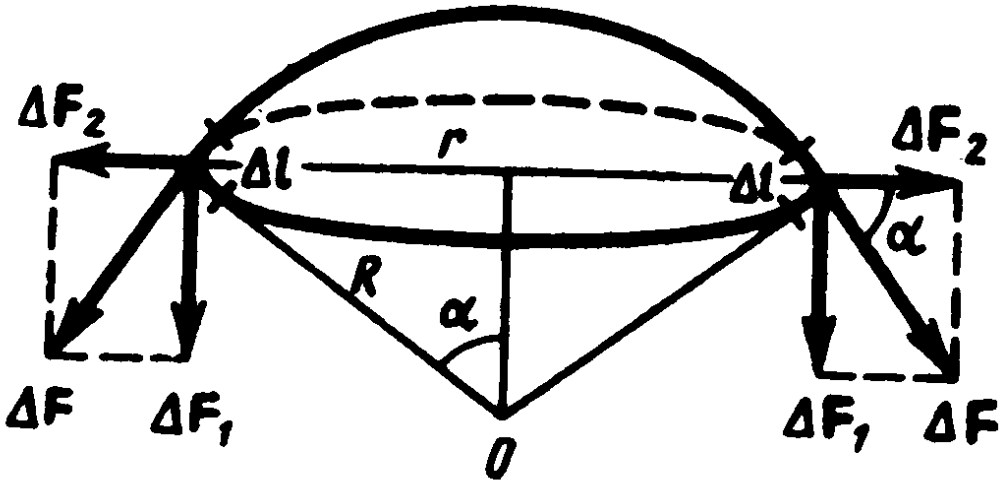
$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin\alpha = \sum \sigma \cdot \Delta l \frac{r}{R} = \sigma \frac{r}{R} \sum \Delta l = \sigma \frac{r}{R} 2\pi \cdot r$$

Разделив эту силу на площадь основания сегмента $\pi \cdot r^2$, вычислим избыточное давление на жидкость, создаваемое силами поверхностного натяжения и обусловленное кривизной поверхности:

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\sigma\pi \cdot r^2}{R\pi \cdot r^2} = \frac{2\sigma}{R} \qquad (1)$$

Если поверхность жидкости вогнутая, то результирующая сила поверхностного натяжения направлена из жидкости и избыточное давление равно

$$\Delta p = -\frac{2\sigma}{R} \qquad (2)$$



Следовательно, давление внутри жидкости под вогнутой поверхностью меньше на величину Δp

Формулы (1) и (2) являются частным случаем формулы Лапласа, определяющей избыточное давление для произвольной поверхности жидкости двоякой кривизны:

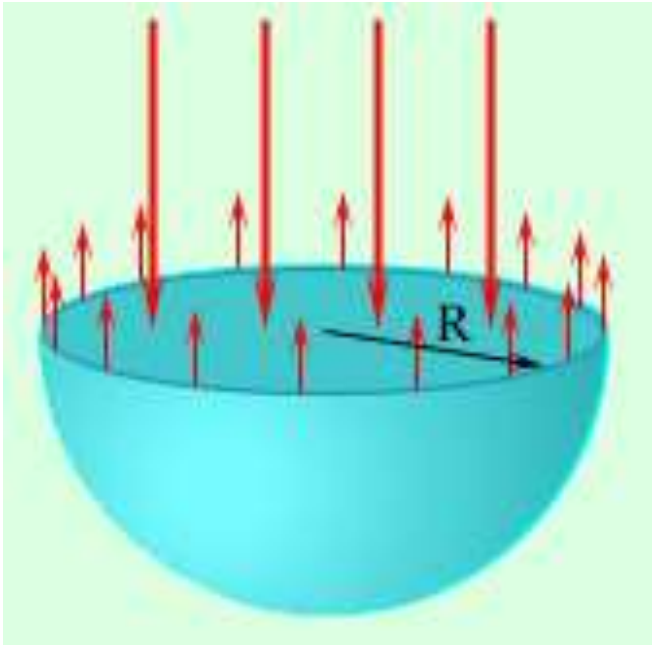
$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (3)$$

где R_1 и R_2 - радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости в данной точке. Радиус кривизны положителен, если центр кривизны соответствующего сечения находится внутри жидкости, и отрицателен, если центр кривизны находится вне жидкости.

Для сферической искривленной поверхности $R_1 = R_2 = R$ и выражение (3) переходит в (1), для цилиндрической - и $R_1 = R$ и $R_2 = \infty$ тогда избыточное давление

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty}\right) = \frac{\sigma}{R}$$

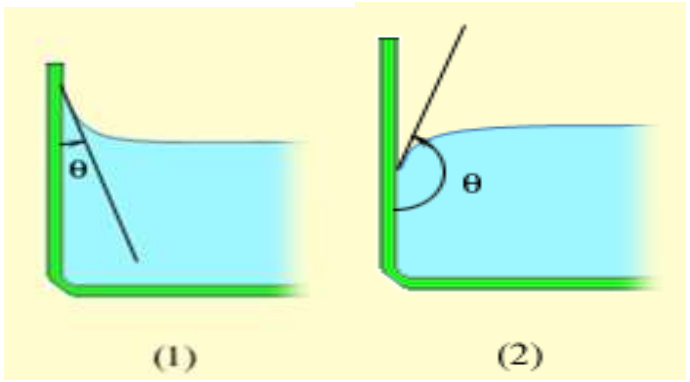
В случае плоской поверхности $R_1 = R_2 = \infty$ и силы поверхностного натяжения избыточного давления не создают.

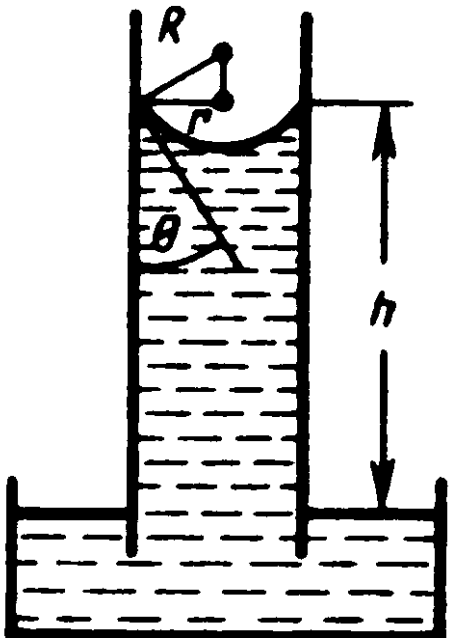


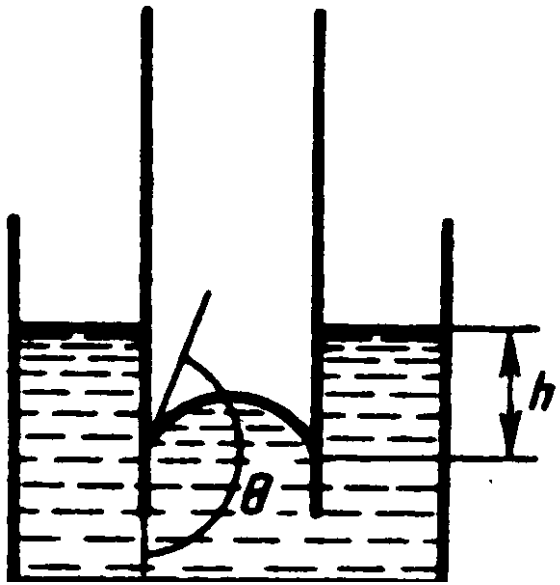
Капиллярные явления

Если поместить узкую трубку (капилляр) одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то вследствие смачивания или несмачивания жидкостью стенок капилляра кривизна поверхности жидкости в капилляре становится значительной.

Если жидкость смачивает материал трубки, то внутри ее поверхность жидкости – мениск - имеет вогнутую форму, если не смачивает – выпуклую (см. рисунок).

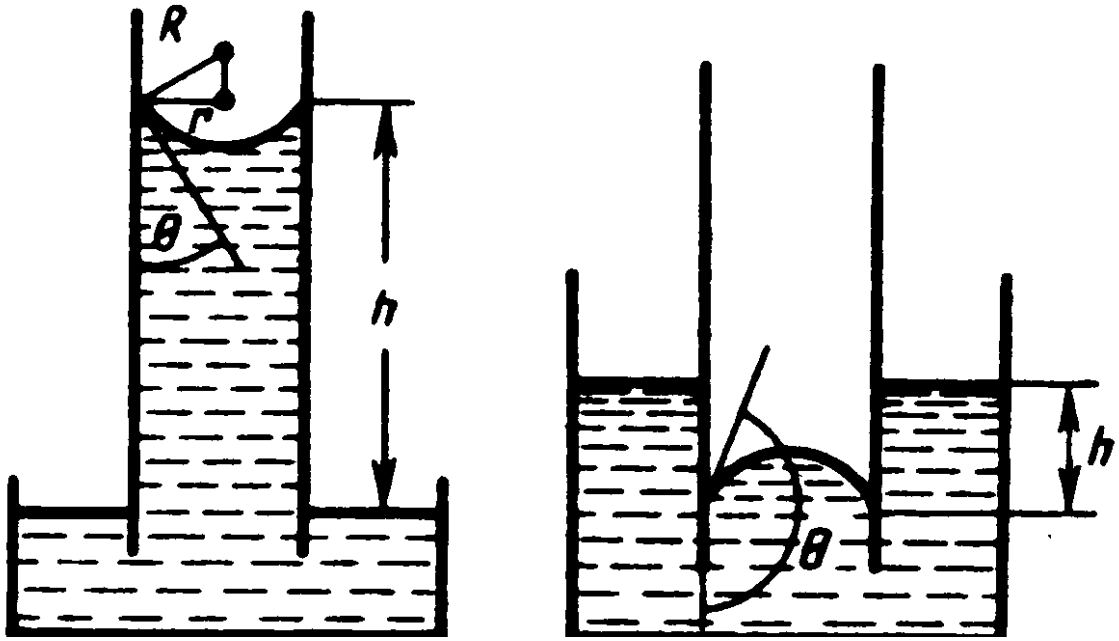






Под вогнутой поверхностью жидкости появится отрицательное избыточное давление, определяемое по формуле (68.2). Наличие этого давления приводит к тому, что жидкость в капилляре поднимается, так как под плоской поверхностью жидкости в широком сосуде избыточного давления нет. Если же жидкость не смачивает стенки капилляра, то положительное избыточное давление приведет к опусканию жидкости в капилляре.

Явление изменения высоты уровня жидкости в капиллярах называется капиллярностью.



Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h , при которой давление столба жидкости (гидростатическое давление) $\rho g h$ уравновешивается избыточным давлением Δp , т.е.

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

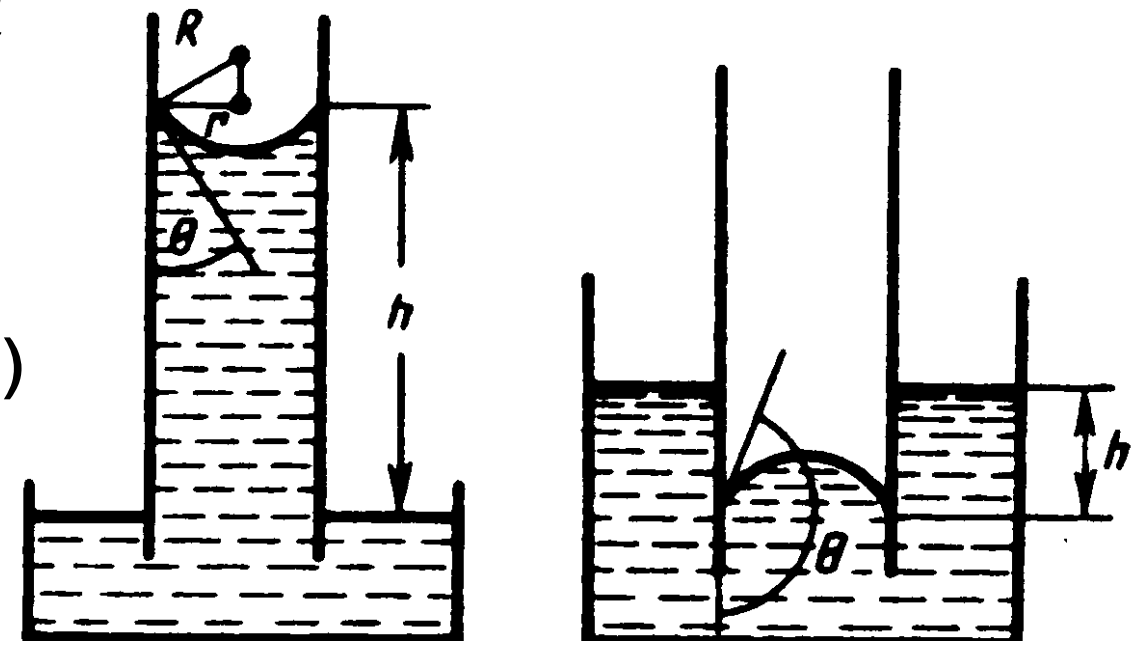
где ρ - плотность жидкости.

Если r - радиус капилляра, θ - краевой угол, то (см. рис.)

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

Откуда

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r \cdot \rho \cdot g} \quad (1)$$



В соответствии с тем, что смачивающая жидкость по капилляру поднимается, а несмачивающая - опускается, из формулы (1) при $\theta < \pi / 2$ получим положительные значения h, а при $\theta > \pi / 2$ – отрицательные.

Из выражения (1) видно также, что высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу. В тонких капиллярах жидкость поднимается достаточно высоко. Так, при полном смачивании - $\theta = 0$ вода в капилляре диаметром 10 мкм поднимается на высоту почти 3 м.

Капиллярные явления играют большую роль в природе и технике. Например, влагообмен в почве и в растениях осуществляется за счет поднятия воды по тончайшим капиллярам. На капиллярности основано действие фитилей, впитывание влаги бетоном и т.д.

Фазовый переход

Любое вещество при определенных условиях может находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Переход из одного состояния в другое называется фазовым переходом. Испарение (кипение) и конденсация являются примерами фазовых переходов.

Жидкость

Все реальные газы (кислород, азот, водород и т. д.) при определенных условиях способны превращаться в жидкость. Однако превращение газа в жидкость может происходить только при температурах ниже определенной, так называемой критической температуры $T_{кр}$. Например, для воды критическая температура равна 647,3 К, для азота 126 К, для кислорода 154,3 К. При комнатной температуре (≈ 300 К) вода может находиться и в жидком, и в газообразном состояниях, а азот и кислород существуют только в виде газов.

Испарение, конденсация

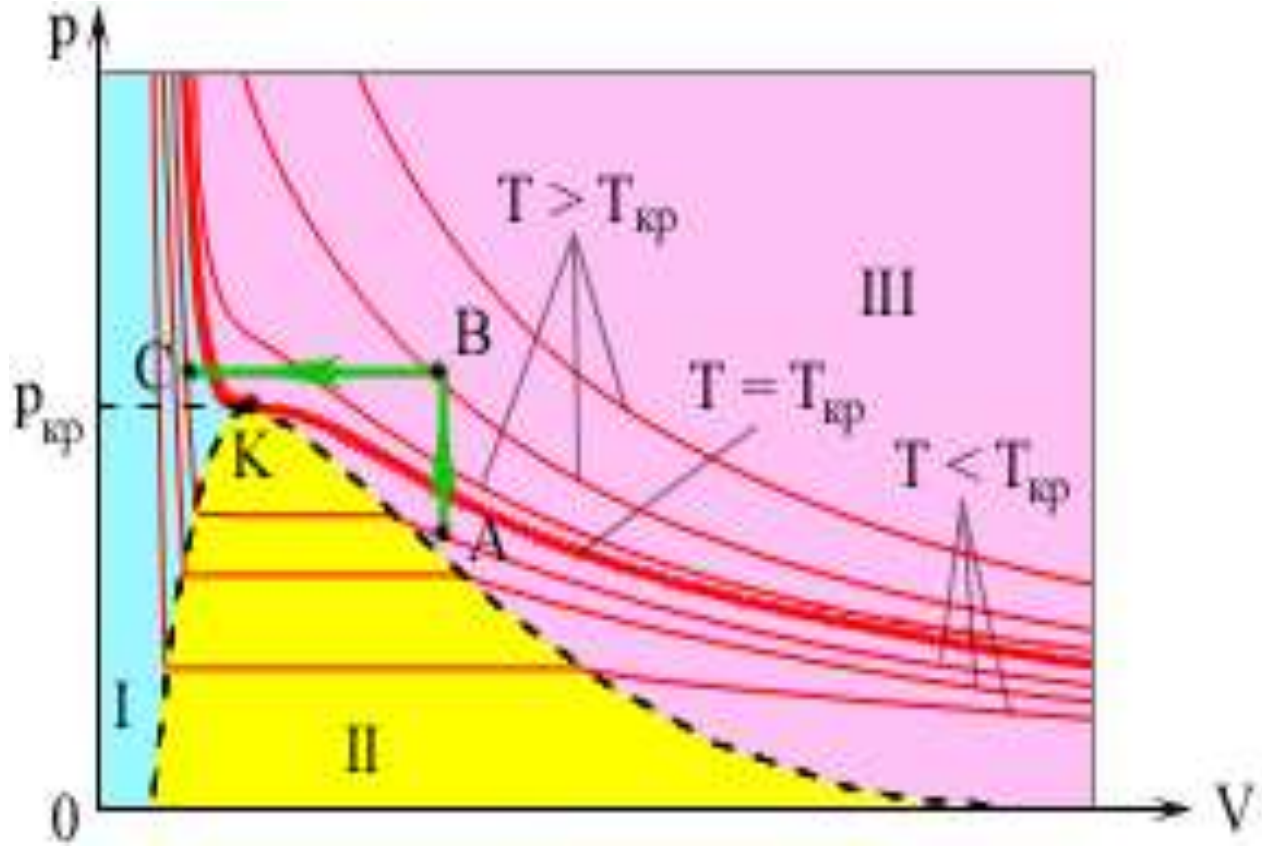
Испарением называется фазовый переход из жидкого состояния в газообразное. С точки зрения молекулярно-кинетической теории, испарение – это процесс, при котором с поверхности жидкости «вылетают» наиболее «быстрые» молекулы, кинетическая энергия которых превышает энергию их связи с остальными молекулами жидкости. Это приводит к уменьшению средней кинетической энергии оставшихся молекул, т. е. к охлаждению жидкости (если нет подвода энергии от окружающих тел).

Конденсация – это процесс, обратный процессу испарения. При конденсации молекулы пара возвращаются в жидкость

Двухфазная система

В закрытом сосуде жидкость и ее пар могут находиться в состоянии термодинамического равновесия, когда число молекул, вылетающих из жидкости, равно числу молекул, возвращающихся в жидкость из пара, т. е. когда скорости процессов испарения и конденсации одинаковы. Такую систему называют двухфазной. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называют насыщенным.

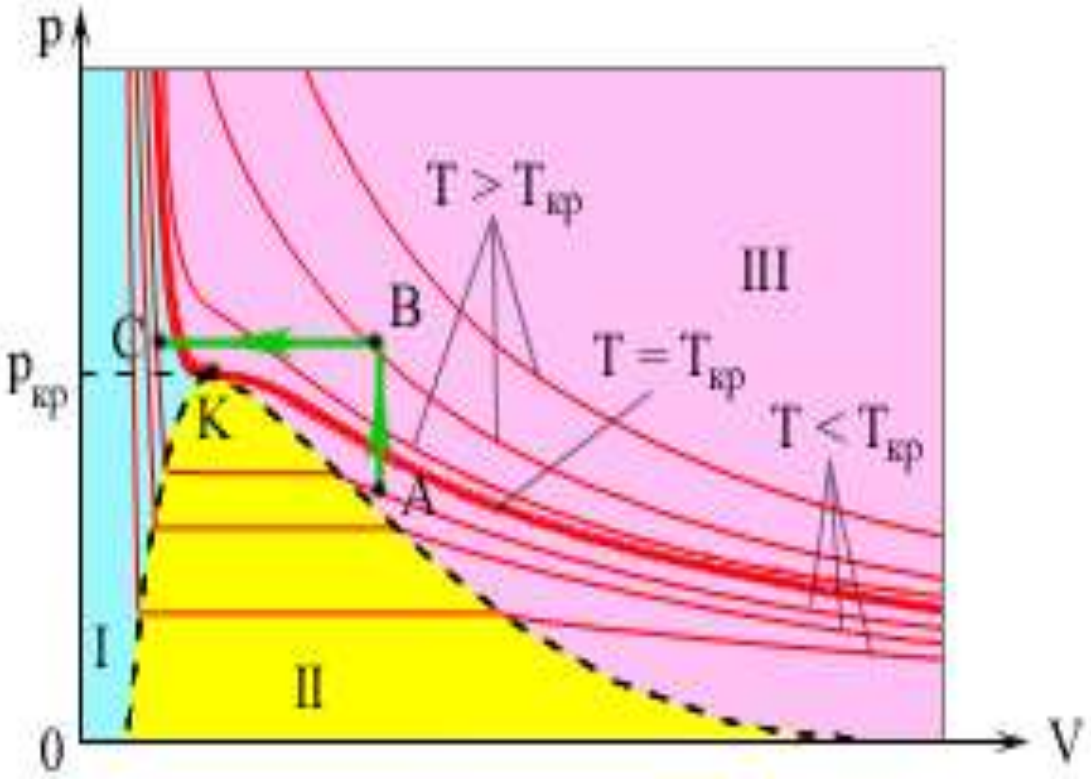
Равновесная температура



Изотермы реального газа.
Область I – жидкость,
область II – двухфазная система «жидкость + насыщенный пар»,
область III – газообразное вещество.
K – критическая точка.

Жидкое состояние

Из газообразного состояния в жидкое можно перейти, минуя двухфазную область. Для этого нужно совершить процесс в обход критической точки K. Один из возможных процессов такого рода показан на рис. ломаной линией ABC.



Изотермы реального газа. Область I – жидкость, область II – двухфазная система «жидкость + насыщенный пар», область III – газообразное вещество. K – критическая точка

Относительная влажность

В атмосферном воздухе всегда присутствуют пары воды при некотором парциальном давлении p, которое, как правило, меньше давления насыщенного пара p_0.

Отношение p / p_0, выраженное в процентах, называется относительной влажностью воздуха.

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_н} = \frac{p}{p_н} \quad 100\%$$

Ненасыщенный пар

Ненасыщенный пар можно теоретически описывать с помощью уравнения состояния идеального газа при обычных для реальных газов ограничениях: давление пара должно быть не слишком велико (практически $p \leq (10^6 – 10^7)$ Па), а его температура выше некоторого определенного для каждого вещества значения. К насыщенному пару также можно приближенно применять законы идеального газа при условии, что для каждой температуры T давление p_0 насыщенного пара определяется по кривой равновесия $p_0(T)$ для данного вещества.

Давление насыщенного пара

Давление $p_н$ насыщенного пара очень быстро возрастает с ростом температуры T. Зависимость $p_н(T)$ нельзя получить из законов идеального газа. Давление газа при постоянной концентрации молекул растет прямо пропорционально температуре. В насыщенном паре при повышении температуры возрастает не только средняя кинетическая энергия движения молекул, но и их концентрация. Поэтому давление насыщенного пара при повышении температуры возрастает быстрее, чем давление идеального газа при постоянной концентрации молекул.

Процесс кипения

Испарение может происходить не только с поверхности, но и в объеме жидкости. В жидкости всегда имеются мельчайшие пузырьки газа. Если давление насыщенного пара жидкости равно внешнему давлению (т. е. давлению газа в пузырьках) или превышает его, жидкость будет испаряться внутрь пузырьков. Пузырьки, наполненные паром, расширяются и всплывают на поверхность. Этот процесс называется кипением. Таким образом, кипение жидкости начинается при такой температуре, при которой давление ее насыщенных паров становится равным внешнему давлению.

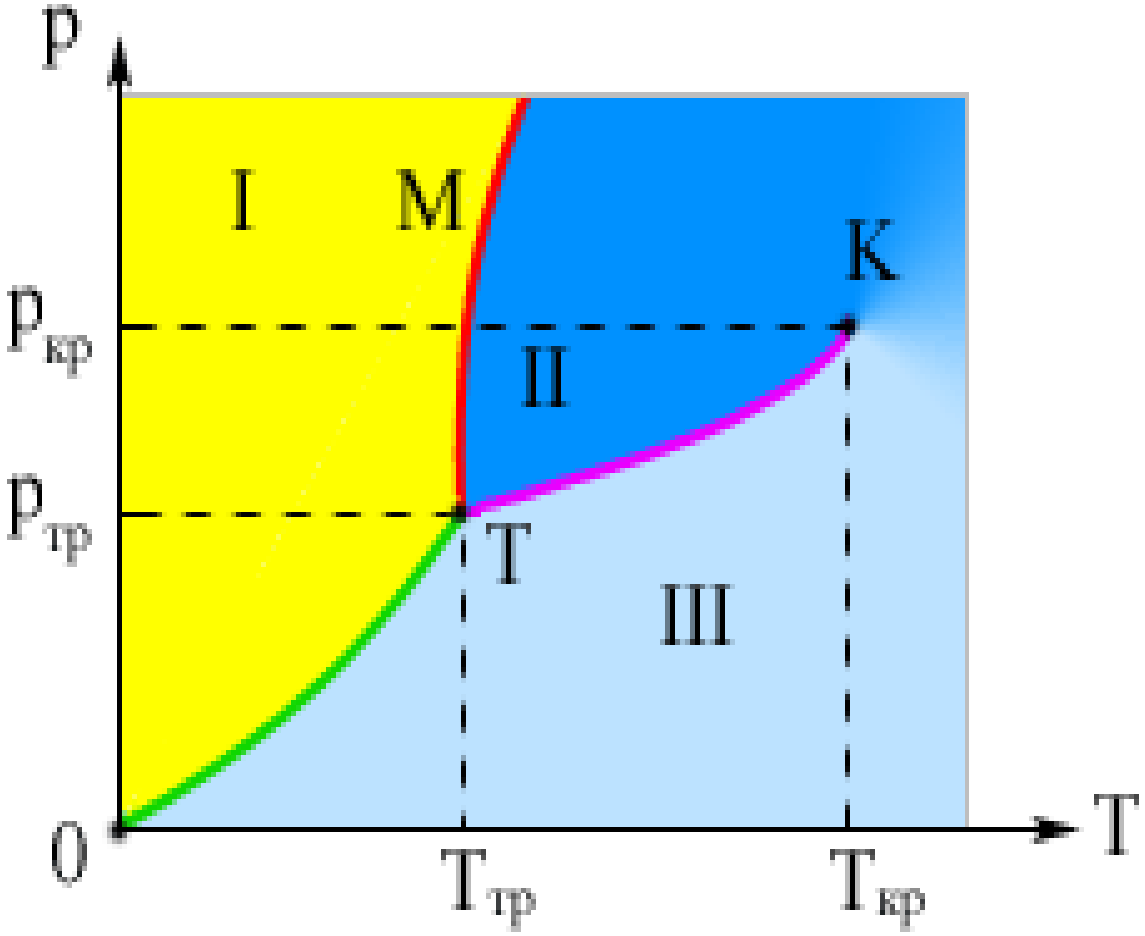
Давление над поверхностью жидкости

В частности, при нормальном атмосферном давлении вода кипит при температуре 100 °C. Это значит, что при такой температуре давление насыщенных паров воды равно 1 атм. При подъеме в горы атмосферное давление уменьшается, и поэтому температура кипения воды понижается (приблизительно на 1 °C на каждые 300 метров высоты). На высоте 7 км давление составляет примерно 0,4 атм, и температура кипения понижается до 70 °C.

Равновесие

В герметически закрытом сосуде жидкость кипеть не может, т. к. при любом значении температуры устанавливается равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром. По кривой равновесия $p_0(T)$ можно определять температуры кипения жидкости при различных давлениях.

Фазовая диаграмма



Типичная фазовая диаграмма вещества.
K – критическая точка,
T – тройная точка.
Область I – твердое тело,
область II – жидкость,
область III – газообразное вещество.

Особенности тройной точки

Для многих веществ давление $p_{тр}$ в тройной точке меньше 1 атм ≈ 10^5 Па. Такие вещества при нагревании при атмосферном давлении плавятся. Например, тройная точка воды имеет координаты $T_{тр}$ = 273,16 К, $p_{тр} = 6{,}1 \cdot 10^2$ Па. Эта точка используется в качестве опорной для калибровки абсолютной температурной шкалы Кельвина. Существуют, однако, и такие вещества, у которых $p_{тр}$ превышает 1 атм. Так для углекислоты (CO_2) давление $p_{тр}$ = 5,11 атм и температура $T_{тр}$ = 216,5 К. Поэтому при атмосферном давлении твердая углекислота может существовать только при низкой температуре, а в жидком состоянии при p = 1 атм она вообще не существует. В равновесии со своим паром при атмосферном давлении углекислота находится при температуре 173 К или –80 °С в твердом состоянии. Это широко применяемый «сухой лед», который никогда не плавится, а только испаряется (сублимирует).