

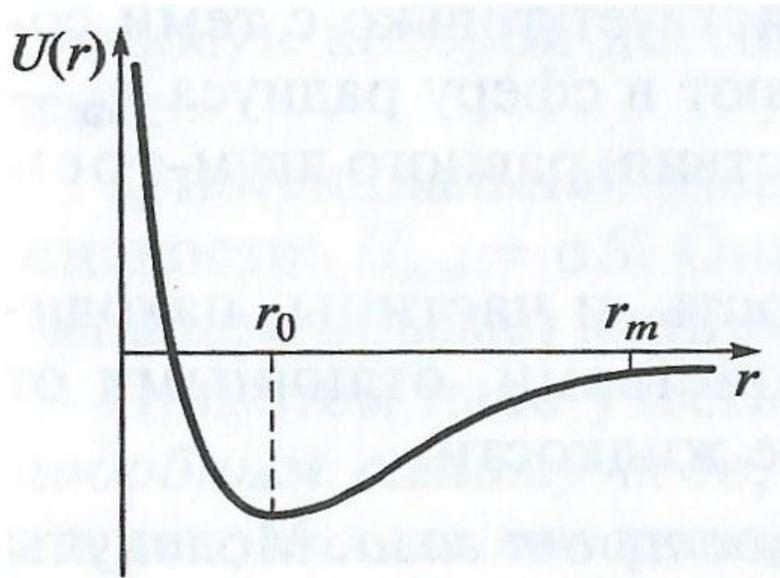
Тема лекции:

Реальные газы и жидкости

Реальный газ

Рассмотренная нами ранее молекулярно-кинетическая модель простейшего вещества – идеального газа – представляет его в виде беспорядочно движущихся частиц, которые можно считать упругими шариками очень малого диаметра ($\sim 10^{-10}$ м). Частицы идеального газа взаимодействуют лишь в момент соударения, **потенциальную энергию взаимодействия частиц на расстоянии вообще можно не учитывать**, и полная внутренняя энергия идеального газа $W = N\langle K \rangle$ – определяется только кинетической энергией частиц. Все это справедливо для сильно разреженных газов, которые только и могут описываться известными газовыми законами. Но если при нормальных условиях (1 атм., 273 К) объем собственно молекул составляет $10^{-4} \div 10^{-5}$ от общего объема газа, то при давлении в 5000 раз больше объем самих молекул будет составлять уже $\sim 0,5$ от всего объема газа, и между ними появится взаимодействие. А если увеличивать давление и далее, взаимодействие молекул станет настолько большим, что может произойти фазовый переход – газ превратится в жидкость.

Реальный газ



Итак: если в газе средние расстояния между молекулами становятся сравнимыми с размерами самих молекул, существенным фактором становится *взаимодействие молекул на расстоянии, которое должно давать заметный вклад во внутреннюю энергию газа*. Такие газы называются **реальными** (в отличие от идеальных). Очевидно, что для них уравнение состояния должно измениться. Для двух частиц зависимость потенциальной энергии от расстояния между ними имеет вид, представленный на рис. Видно, что на относительно больших расстояниях частицы притягиваются ($U < 0$), а на малых — отталкиваются ($U > 0$). При среднем расстоянии между частицами $r \gg r_m$ $U \sim 0$, и это соответствует состоянию идеального газа.

Реальный газ

В реальных газах за счет взаимодействия (притяжения) молекул эффективное давление на стенки сосуда будет меньше, чем то, которое измеряется манометром:

$$pV = RT \Rightarrow (p + p_i)V = RT.$$

Здесь p_i – это так называемое *внутреннее давление, показывающее, на сколько давление идеального газа превышало бы давление реального газа при той же концентрации молекул и температуре.*

Ван-дер-Ваальсом было показано, что $p_i = \frac{a}{V^2}$, где V – объем газа, a – константа, зависящая от природы сил взаимодействия.

Это – поправка к уравнению состояния, обусловленная силами притяжения.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

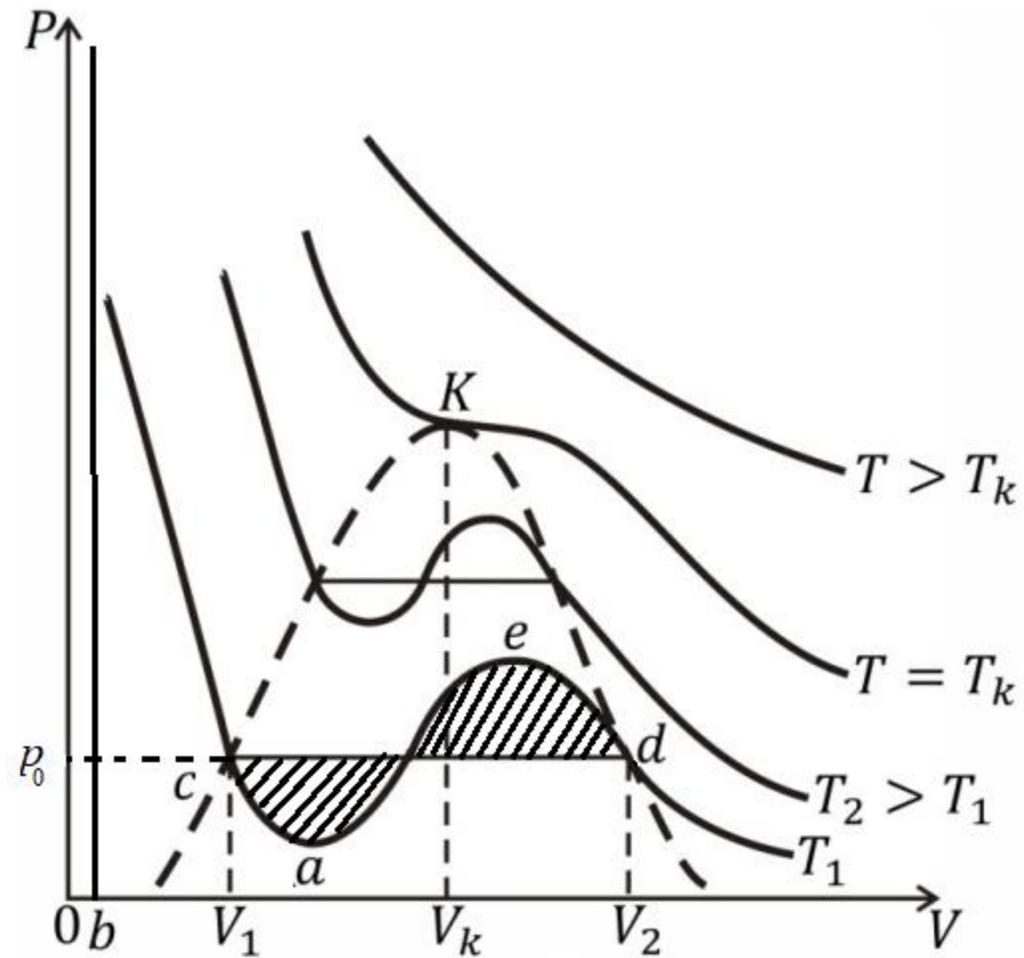
Другая поправка – к объему – учитывает эффективное уменьшение объема, в котором могут двигаться молекулы – уменьшение за счет собственного объема самих молекул. Уравнение состояния для одного моля реального газа принимает вид

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

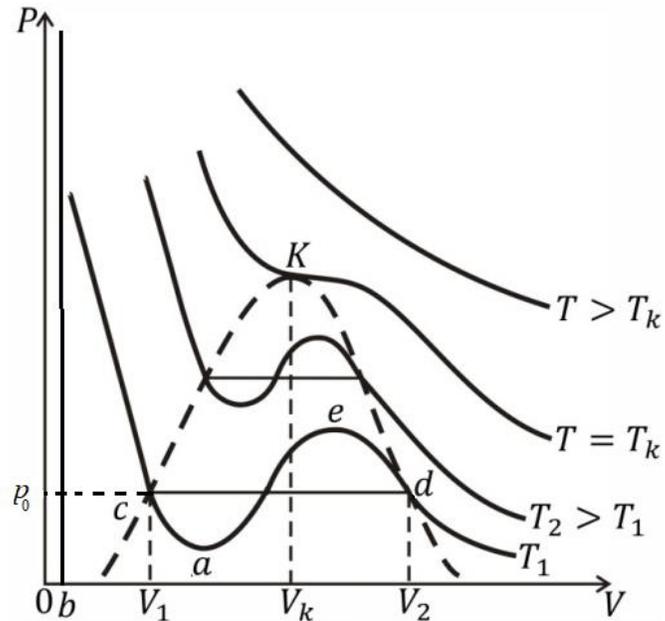
Здесь b – суммарный объем молекул.

Это – уравнение Ван-дер-Ваальса. Видно, что при очень большом V (именно это свойственно разреженным газам), мы возвращаемся к уравнению состояния идеального газа.

Изотерма Ван-дер-Ваальса

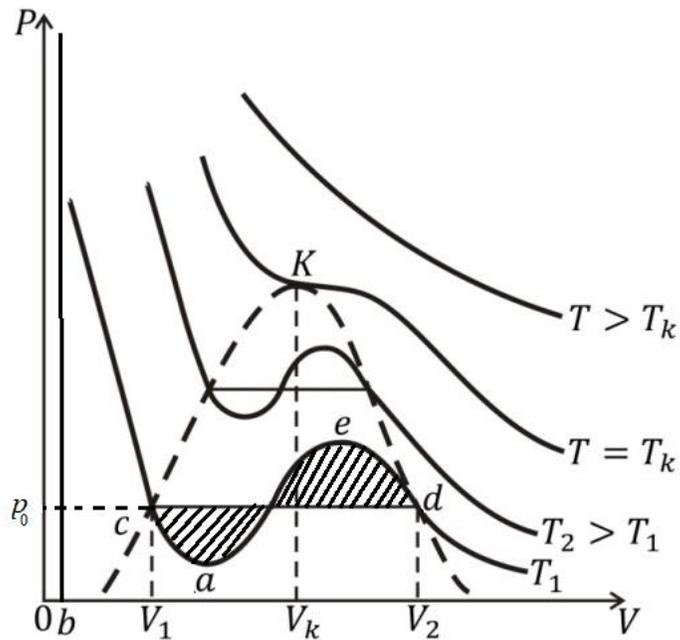


Уравнение Ван-дер-Ваальса



Уравнение Ван-дер-Ваальса обладает рядом замечательных особенностей. При больших объемах и при достаточно высоких температурах форма зависимости $p(V)$ при постоянной температуре близка к аналогичной зависимости для идеального газа (см. рис.). При низких температурах и больших давлениях объем V системы стремится к собственному объему частиц т.е. к величине b . При промежуточных температурах оказывается, что некоторым давлениям p соответствуют три разных объема, т.е. на изотерме появляется «завиток», на котором имеется участок ae , на котором давление растет с увеличением объема. Такая ситуация физически невозможна, и эта область состояний не может существовать.

Уравнение Ван-дер-Ваальса



Поэтому естественно поставить вопрос – а как система при изменении объема «перепрыгнет» из состояния d в состояние c ? На эксперименте на зависимости $p(V)$ появляется горизонтальный участок, то есть объем системы изменяется на величину $\Delta V = V_2 - V_1$ при $p = p_0 = const$; при этом в точке d начинается расслоение однородной системы (газ) на двухфазную систему (газ – капельки жидкости); в точке c газ полностью переходит в жидкое состояние, и объем системы почти не изменяется при дальнейшем увеличении давления. При этом экспериментальная кривая проходит так, чтобы площади заштрихованных областей были равны друг другу. Отметим также существование «критической» изотермы, на которой расслоения системы еще не происходит, но уже появляется точка перегиба (точка K).

Фазовые переходы

Таким образом уравнение Ван-дер-Ваальса описывает возможность **фазового перехода** вещества между различными агрегатными состояниями – из газообразного состояния в жидкое в интервале температур $T < T_k$, когда на зависимости $p(V)$ появляются экстремумы. В результате у вещества в жидком состоянии появляется резкая граница с окружающей средой – поверхность, которой не было у газов. Кроме того, между жидкостью и газом существует огромное различие в величине плотности – массы единицы объема. Различие в плотности в $10^3 - 10^4$ раз приводит к тому, что внутреннее давление в жидкости на много порядков больше по сравнению с газом. Поэтому молекулы жидкости не разлетаются, подобно частицам газа.

Свойства жидкости

Самими фазовыми переходами между агрегатными состояниями вещества мы заниматься не будем, а сразу обратимся к описанию свойств жидкостей.

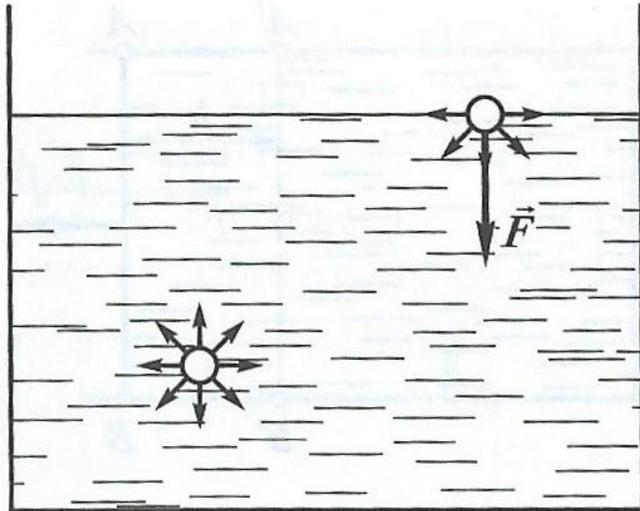
Подчеркнем отличие жидкого состояния от газообразного:

1. Молекулы жидкости расположены практически вплотную друг к другу, поэтому их способность к перемещению существенно ограничена.
2. Каждая молекула взаимодействует только с теми соседними молекулами, которые попадают в сферу радиуса r_m – радиуса межмолекулярного взаимодействия, равного 2 – 3 размерам молекулы.
3. Жидкость имеет свободную поверхность, и частицы, находящиеся на поверхности, обладают свойствами, отличными от свойств частиц, находящихся в объеме жидкости.

Наличие поверхности отличает жидкость от газа. Молекулы на поверхности жидкости находятся в иных условиях по сравнению с объемом.

Поверхностное натяжение

На молекулу, находящуюся в глубине жидкости, действуют все молекулы, равномерно ее окружающие на расстоянии $\sim r_m$ (см. рис.). Поэтому внутри жидкости все молекулы находятся в одинаковых условиях. Равнодействующая сил, которые действуют на каждую молекулу со стороны других молекул, равна нулю, и работа этой силы при перемещении молекулы – также равна нулю.



Молекула на поверхности жидкости подвергается действию других молекул только со стороны жидкости, равнодействующая сил взаимодействия не равна нулю, имея направление внутрь жидкости. Если допустить, что молекула перемещается из объема жидкости на ее поверхность, эта равнодействующая сила при приближении к поверхности совершает отрицательную работу, а потенциальная энергия молекулы увеличивается.

Коэффициент поверхностного натяжения

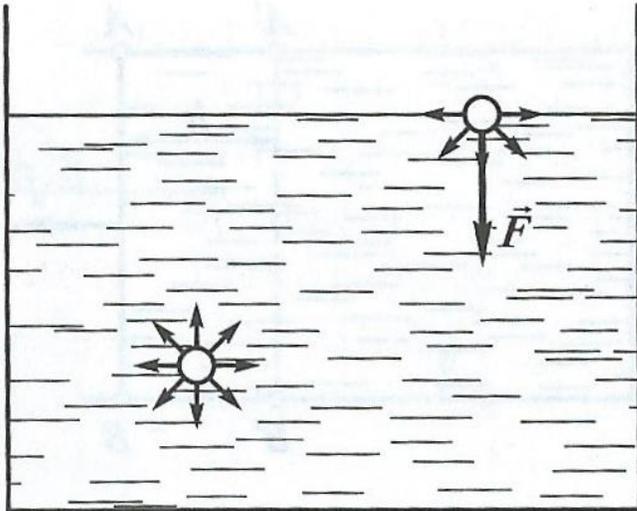
Если по каким-то причинам поверхность жидкости увеличивается на величину ΔS , и в поверхностный слой выходят все большее количество молекул, потенциальная энергия жидкости будет возрастать пропорционально площади вновь образовавшейся поверхности

$$\Delta U = \sigma \Delta S,$$

где σ - постоянная величина, носящая название **коэффициент поверхностного натяжения**. Он зависит от свойств жидкости, меняется при растворении в ней каких-либо веществ.

Следующий вопрос: какую форму будет принимать данный объем жидкости? Эта форма должна, очевидно, отвечать в равновесии минимуму суммарной энергии этого объема.

Мы знаем, что для больших объемов жидкость принимает форму сосуда, в котором она находится. Когда объем уменьшается, имеется тенденция к образованию малых сферических капель. Почему?



Поверхностное натяжение

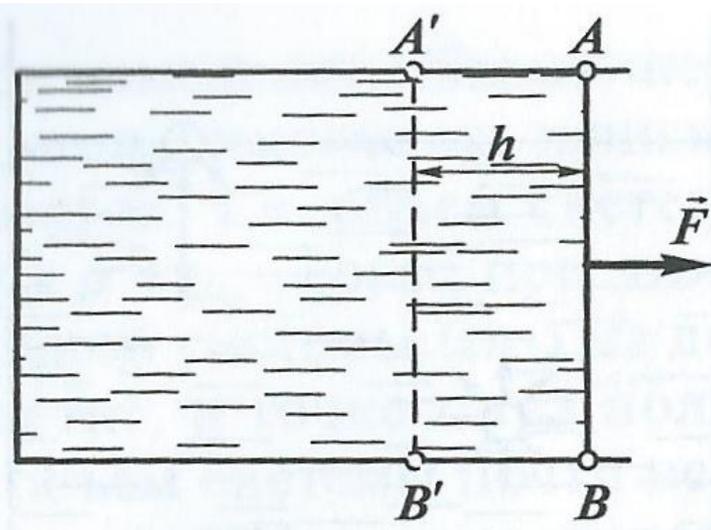
Дело в том, что потенциальная энергия объема жидкости V состоит из двух слагаемых:

1. Потенциальная энергия, связанная с силой тяжести $U_{\text{тяж}} = mgh$, минимум которой достигается при *наинизшем* положении центра масс.
2. Потенциальная энергия, связанная со свободной поверхностью жидкости: $U_{\text{пов}} = \sigma S$. Она минимальна, когда жидкость имеет (при заданном объеме) минимальную поверхность, т.е. форму сферы.

При этом надо учесть, что, *если объем жидкости V , оставаясь подобным самому себе, сокращает свои минимальные размеры в n раз, то его поверхность уменьшается в n^2 раз, а объем – в n^3 раз.* Поэтому естественно, что с уменьшением количества жидкости роль $U_{\text{пов}}$ будет возрастать, а роль $U_{\text{тяж}}$ – уменьшаться, в достаточно малых количествах жидкость проявит свое стремление сократить поверхность до минимума и примет сферическую форму.

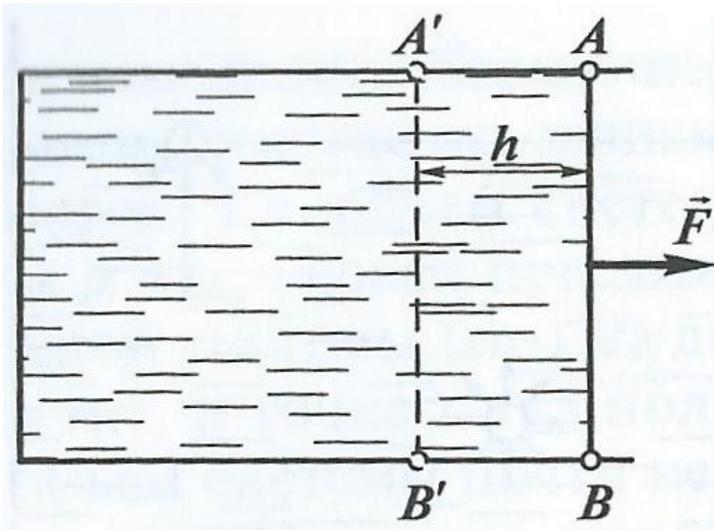
Действие сил, под влиянием которых жидкость стремится принять сферическую форму, аналогично тому, как если бы поверхность жидкости представляла собой упругую пленку, стремящуюся сжаться.

Сила поверхностного натяжения



Упругое натяжение такой пленки может быть описано введением сил поверхностного натяжения, направленных вдоль поверхности пленки. Способ обнаружить это поверхностное натяжение заключается в том, что жидкости придают форму очень тонкой пленки, в которой поверхность велика при сравнительно небольшом объеме жидкости. Такие пленки легко образуются из мыльного раствора. Если опустить в такую жидкость проволочную рамку, у которой одна сторона подвижна, получим ограниченную пленку - две поверхности и очень тонкий слой жидкости между ними (рис.).

Сила поверхностного натяжения



Пленка, сокращаясь, будет втягивать подвижную часть рамки; чтобы сохранить ее в равновесии, нужно приложить внешнюю силу F , причем величина этой силы будет пропорциональна длине подвижного отрезка: $F \sim l$. Примечательно, что коэффициентом пропорциональности здесь будет коэффициент поверхностного натяжения σ , так что $F = \sigma l$. Действительно, пусть сила втянула подвижную часть рамки до положения $A'B'$ (см. рис.), сократив поверхность пленки на ΔS . При этом будет совершена работа $\Delta A = 2Fh = 2\sigma lh = 2\sigma S = U_{\text{пов}}$. Таким образом, с учетом того, что пленка имеет две «работающие» поверхности, $U = 2\sigma S$.

Коэффициент поверхностного натяжения

Следовательно, имеются два эквивалентных определения коэффициента поверхностного натяжения σ .

1. Касательная к поверхности жидкости сила, приложенная к одному метру контура на поверхности жидкости.
2. Потенциальная энергия 1 м^2 поверхностного слоя жидкости.

Смачивающие и несмачивающие жидкости

Следующий вопрос: *какова форма капли жидкости на гладкой поверхности?* Рассматривая большую каплю ртути на стекле, мы увидим сплюснутую сферу (рис. а) – результат компромисса между силами тяжести, которые стремятся разлить каплю тонким слоем по поверхности, и силами поверхностного натяжения, которые стремятся собрать жидкость в сферу. Мы знаем также, что капля воды на стекле имеет другую форму (см. рис. б).

Важно: форма капли жидкости, находящейся на поверхности твердого тела, определяется взаимодействием молекул жидкости с атомами твердого тела.

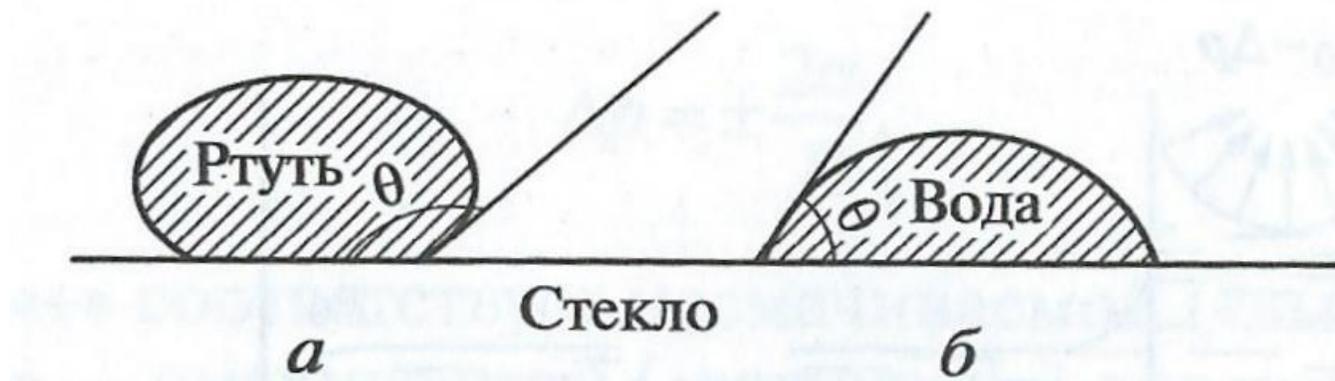


Смачивающие и несмачивающие жидкости

Когда взаимодействие между жидкостью и твердым телом ничтожно мало, говорят, что жидкость *не смачивает* твердое тело, если же взаимодействие между жидкостью и твердым телом велико, жидкость *смачивает* твердое тело.

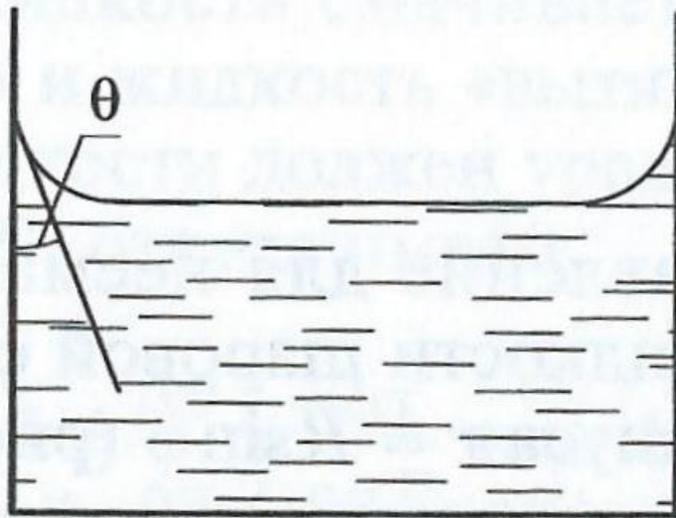
Степень смачивания определяется величиной краевого угла θ (угла смачивания), который образуется между плоской поверхностью твердого тела и касательной к свободной поверхности жидкости у границы с твердым телом $0 < \theta < \pi$ (рис.).

Важно: угол смачивания сохраняется и при вертикальном положении твердой поверхности и большом объеме жидкости.

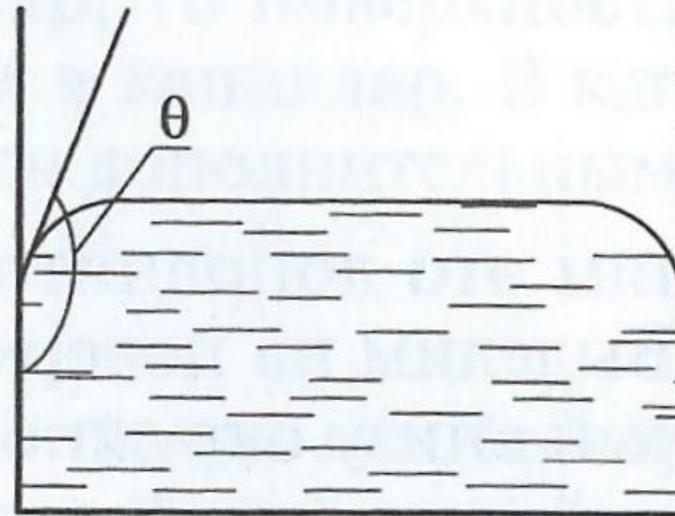


Смачивающие и несмачивающие жидкости

Смачивающая жидкость приподнимается у краев твердого сосуда, несмачивающая – опускается по отношению к уровню жидкости (рис.)



Жидкость смачивает
стенки сосуда

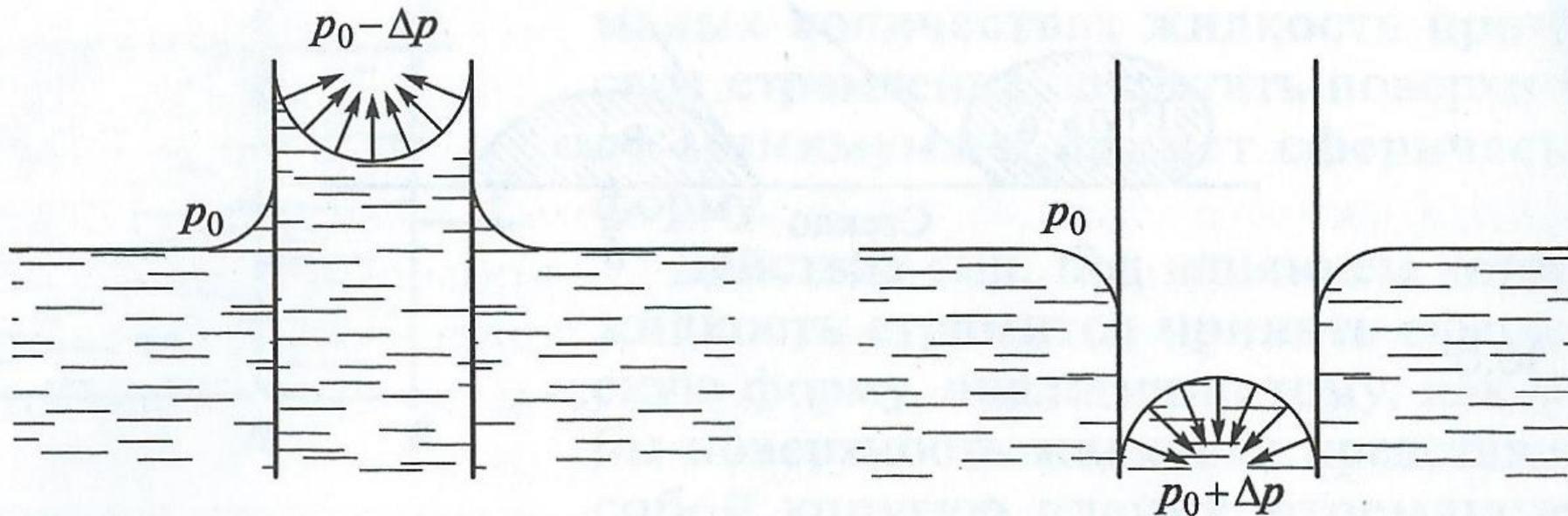


Жидкость не смачивает
стенки сосуда

Давление под искривленной поверхностью ЖИДКОСТИ

Если мы будем уменьшать свободную поверхность, сближая стенки сосуда, превращая его в трубку, она станет подобной части сферы; и тогда под этой поверхностью появляется дополнительное давление.

Дополнительное положительное или отрицательное давление на жидкость под искривленной поверхностью связано с тем, что *искривленная поверхность стремится иметь минимальную площадь, то есть иметь форму плоскости* (см. рис.).



Давление под искривленной поверхностью

ЖИДКОСТИ

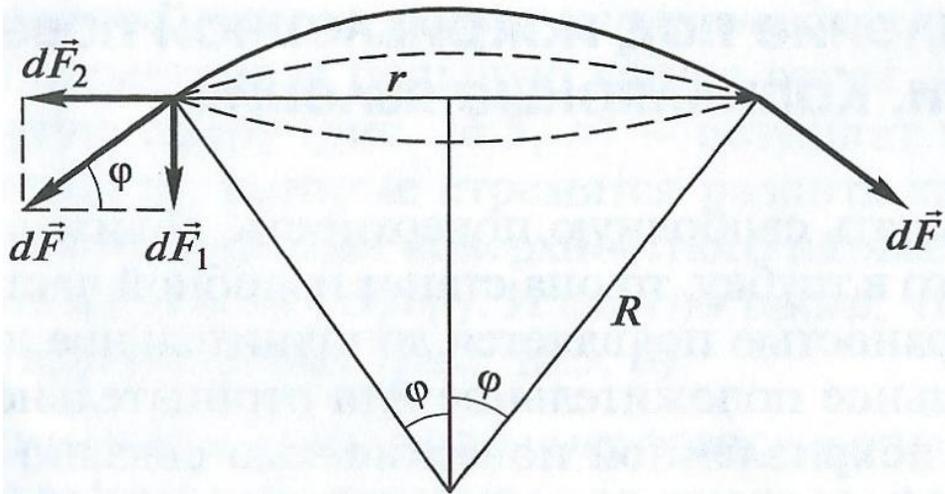
Определим это дополнительное давление для несмачивающей жидкости.

Выделим на поверхности жидкости шаровой сегмент 2φ , ограниченный снизу окружностью радиуса $r = R\sin\varphi$ (рис.).

На каждый элемент dl длины этой окружности действует сила поверхностного натяжения $dF = \sigma dl$, направленная по касательной к поверхности в элементе dl ; эта сила будет иметь составляющие, перпендикулярные и параллельные плоскости сечения:

$$dF_1 = dF \sin \varphi,$$

$$dF_2 = dF \cos \varphi.$$



Давление под искривленной поверхностью

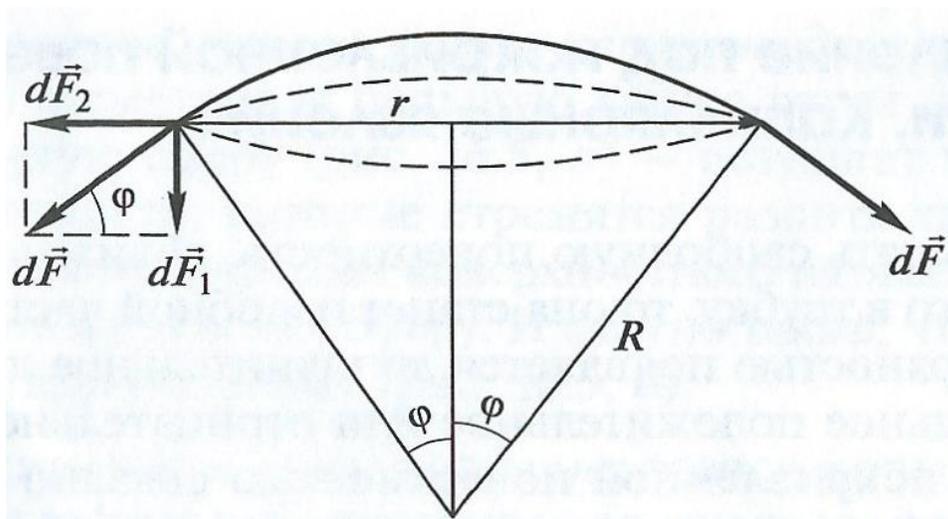
ЖИДКОСТИ

Сила dF_1 распределена по всей окружности радиуса r , равна

$$F_1 = \int_0^{2\pi r} \sigma dl \sin \varphi = \sigma \frac{r}{R} \cdot 2\pi r = \sigma \frac{2\pi r^2}{R}$$

и будет прижимать наш сегмент к остальной части жидкости по всей поверхности $S = \pi r^2$. Поэтому дополнительное давление будет

$$p_{\text{доп}} = \frac{F_1}{S} = \frac{2\sigma}{R}$$

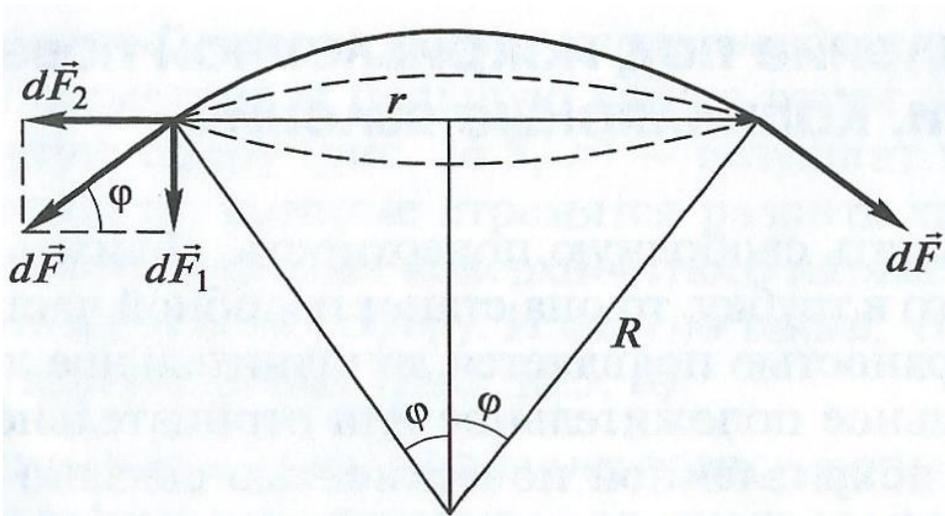


Давление под искривленной поверхностью ЖИДКОСТИ

Как видно, r не входит в эту формулу, и дополнительное давление не зависит от угла φ . На самом деле, в зависимости от смачивания или несмачивания

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

Здесь знак «+» соответствует несмачиваемой («выгнутой») поверхности, знак «-» смачиваемой («вогнутой») поверхности. Следствием этого дополнительного давления, возникающего под искривленной поверхностью и обусловленного поверхностным натяжением, являются так называемые капиллярные явления.



Давление под искривленной поверхностью

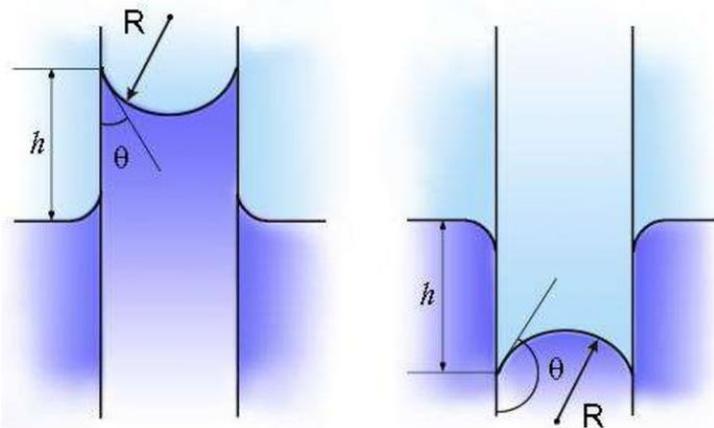
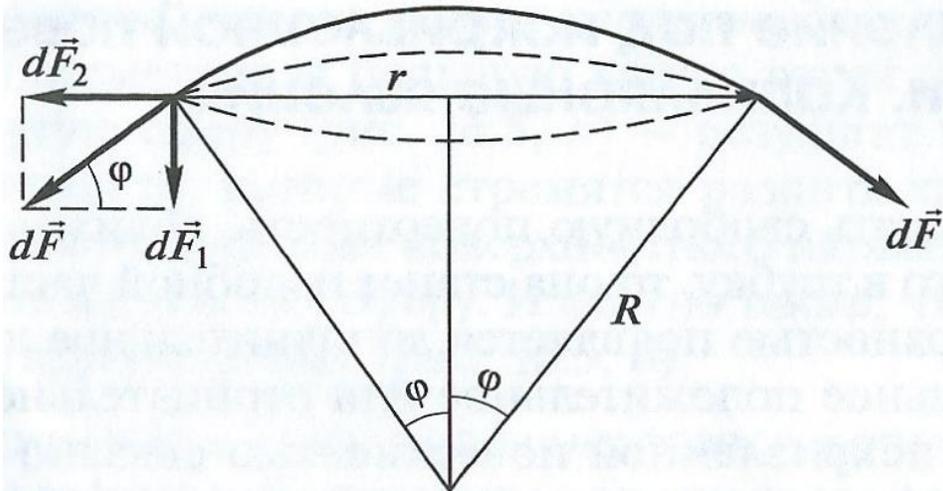
ЖИДКОСТИ

Если жидкость смачивает капилляр, поверхность жидкости «вогнутая» и жидкость «вытягивается» в капилляр. В капилляре вес столба жидкости должен уравновеситься дополнительным давлением, откуда имеем

$$\rho g h S = \Delta p S$$

$$h = \frac{\Delta p}{\rho g} = \frac{2\sigma}{\rho g R} \quad \text{или} \quad h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cos \theta ,$$

здесь $r = R \cos \theta$. Как видно, высота подъема жидкости тем больше, чем меньше радиус капилляра и больше коэффициент поверхностного натяжения. Для несмачивающей жидкости уровень в капилляре будет ниже уровня жидкости в сосуде. Отметим, что капиллярные явления играют большую роль в природе, обеспечивая проникновение воды в почву, растения, разного рода пористые материалы.



Литература

Б.А. Струков, Л.Г. Антошина, С.В. Павлов. Физика. М., 2011,
С. 140-147.

Видеоматериалы по теме лекции смотрите на сайте swcusp.ukit.me
в разделе «видеоматериалы»:

«Уравнение Ван-дер-Ваальса» (два видеоролика), «Поверхностное
натяжение», «Капиллярный эффект»

Следующая лекция состоится в следующем семестре.