

Тепловое расширение. Поверхностное натяжение. Пары. Влажность

(Лекция 5)

Тепловое расширение тел

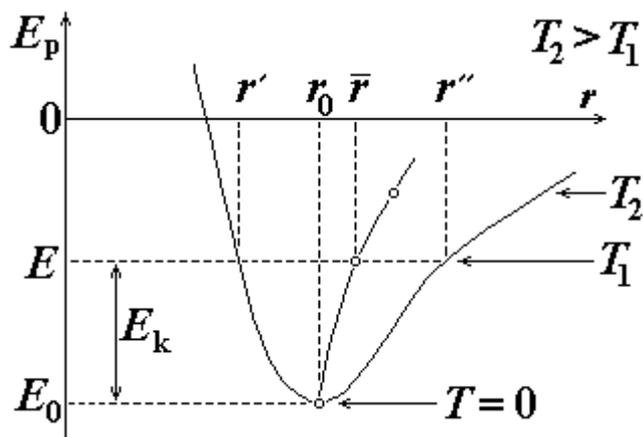
Тепловым расширением называется эффект изменения размеров тела с изменением его температуры при постоянном давлении.

Температурным коэффициентом объемного расширения β называется относительное изменение объема V при *изобарическом* нагревании тела, отнесенное к малому изменению его температуры:

$$\beta = \left(\frac{dV}{VdT} \right)_{P=const}$$

Большинство тел при нагревании расширяются, а при охлаждении – сжимаются. Для них $\beta > 0$. Однако есть и исключения. Среди жидкостей это вода, которая при охлаждении от 4°C до 0°C расширяется и имеет самую большую плотность при 4°C . Аналогичную особенность имеет один из никелевых сплавов при низких температурах (ниже 50 К) и ряд других соединений.

Качественно тепловое расширение тел может быть достаточно просто объяснено на основе молекулярно – кинетической теории с помощью графика зависимости энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними. При температуре, близкой к абсолютному нулю, полная энергия молекул представляет собой практически только потенциальную, соответствующую равновесному расстоянию r_0 между молекулами (точка минимума на графике потенциальной энергии $E_p(r)$). При повышении температуры полная энергия молекул возрастает за счет увеличения кинетической энергии. В результате расстояние между молекулами в процессе их теплового колебания относительно положения равновесия начинает изменяться. Например, при некоторой температуре T_1 расстояние между молекулами меняется от r' до r'' (см. рисунок). В этих предельных точках молекулы останавливаются, и их полная энергия равна потенциальной энергии их взаимодействия. При этом *принципиальное значение имеет несимметричность*



кривой $E_p(r)$. Это приводит к тому, что среднее значения расстояния между молекулами с повышением температуры меняется. Причем, если при относительно низких температурах среднее значения расстояния между молекулами может уменьшаться, то начиная с некоторой температуры (разной для разных тел) оно может только увеличиваться, что соответствует тепловому расширению тел.

Для твердых тел кроме температурного коэффициента объемного расширения часто используют также температурный коэффициент линейного расширения:

$$\alpha = \left(\frac{dl}{ldT} \right)_{P=const},$$

где l – размер тела в данном направлении, а dl – изменение этого размера при изобарическом изменении температуры тела на малую величину dT .

Для многих твердых материалов их свойства, в том числе способность к тепловому расширению, различны в различных направлениях. Такие материалы называют **анизотропными**. Например, шар, вырезанный из анизотропного материала, при нагревании преобразуется в эллипсоид. Для **изотропных** сред температурный коэффициент линейного расширения α не зависит от направления, и, следовательно, шар радиуса R_0 , вырезанный из изотропного материала, при нагревании остается шаром, только имеет другой радиус $R = R_0(1 + \alpha dT)$. Соответственно его новый объем равен $V = V_0(1 + \alpha dT)^3 = V_0(1 + 3\alpha dT + \dots)$, где в последней формуле опущены малые слагаемые квадратичные и кубические по αdT . Отсюда сразу следует, что для изотропных твердых тел

$$\beta = 3\alpha.$$

Заметим, что температурные коэффициенты объемного и линейного расширения, вообще говоря, зависят от температуры. Например, для идеального газа под поршнем, учитывая уравнение Клапейрона – Менделеева, получим, что при постоянном давлении $PdV = \nu RdT = PVdT/T$, и, следовательно, температурный коэффициент объемного расширения $\beta = 1/T$. Для жидкостей и твердых тел эта зависимость обычно не столь существенная, и в не очень больших температурных интервалах ею часто можно пренебречь. В этом случае размеры тел при температурах T и T_0 можно связать простыми соотношениями вида:

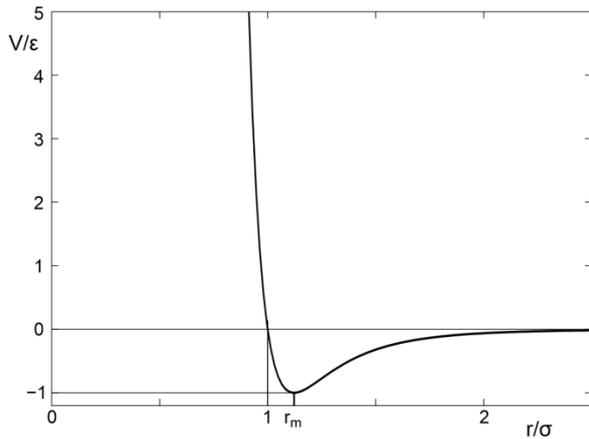
$$L(T) = L(T_0) [1 + \alpha (T - T_0)],$$

$$V(T) = V(T_0) [1 + \beta (T - T_0)],$$

где $L(T)$ [$V(T)$] и $L(T_0)$ [$V(T_0)$] – длина [объем] тела при температуре T и T_0 соответственно.

Поверхностное натяжение в жидкостях

Как известно, взаимодействие молекул на не слишком малых расстояниях носит ха-



актер притяжения. Если потенциальную энергию взаимодействия молекул, находящихся на бесконечно большом расстоянии друг от друга принять равной нулю, то на расстояниях, характерных для молекул в жидкостях и в твердых телах, эта энергия будет иметь отрицательные значения. Поэтому, чем меньше у

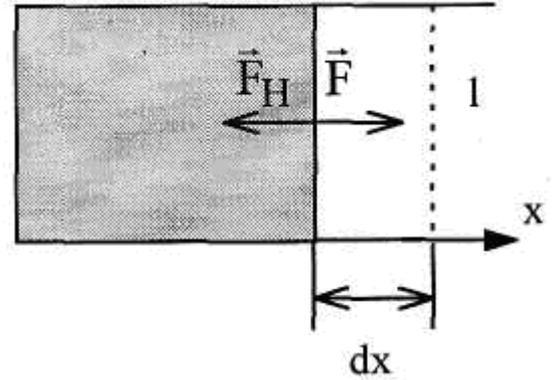
молекулы ближайших соседей, тем больше ее потенциальная энергия. Если над поверхностью жидкости (или твердого тела) находится газ, плотность которого во много раз меньше плотности жидкости, то молекула жидкости, находящаяся на ее поверхности, взаимодействует с существенно (примерно в 2 раза) меньшим числом молекул, чем молекула, находящаяся внутри жидкости.

Разумеется, молекулы жидкости не неподвижны, а находятся в непрерывном тепловом движении – одни молекулы уходят с поверхности, а другие, наоборот, попадают на нее. Но и в этом случае, можно говорить о **средней добавочной потенциальной энергии поверхностного слоя жидкости**. Это, в частности, означает, что для того, чтобы увеличить поверхность жидкости внешним силам надо совершить некоторую положительную работу. Величина этой работы будет зависеть как от свойств жидкости, так и от условий, в которых будет протекать процесс увеличения площади поверхности жидкости. Более того, увеличить площадь поверхности жидкости можно и без совершения работы – за счет теплового расширения жидкости при ее нагревании.

Определение. Отношение работы δA , которую надо совершить, чтобы *изотермически и квазистатически, сохраняя объем жидкости неизменным*, увеличить ее поверхность на малую величину dS к этой величине dS , называется коэффициентом поверхностного натяжения σ или просто поверхностным натяжением. Иными словами,

$$\sigma = \delta A/dS. \quad (1)$$

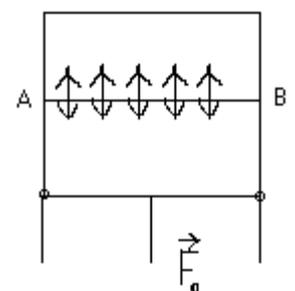
Для измерения коэффициента поверхностного натяжения, можно воспользоваться свойством некоторых жидкостей, например мыльной воды, создавать тонкие пленки. Рассмотрим мыльную пленку, образованную на горизонтальном прямоугольнике с одной подвижной перекладиной длиной l . Если к этой перекладине не прикладывать никакой силы F , то поверхность жидкости будет сокращаться и подвижная перекладина притянется к неподвижной. Площадь поверхности жидкости сократится до минимума. С энергетической точки зрения это легко объяснимо: в состоянии устойчивого равновесия потенциальная энергия системы должна быть минимальной, что в нашем случае и соответствует минимуму площади поверхности пленки. С другой стороны, движение перекладины означает, что на нее со стороны жидкой пленки вдоль поверхности жидкости и перпендикулярно участку периметра, ограничивающего поверхность жидкости, действует некоторая сила F_n . Эта сила называется **силой поверхностного натяжения**.



Растянем пленку обратно и будем удерживать ее в равновесии, приложив к перекладине силу $\vec{F} = -\vec{F}_n$. Если под действием силы \vec{F} подвижная перекладина сместится на dx (см. рисунок), то произведенная работа $\delta A = Fdx$. За счет этой работы поверхность пленки увеличится на dS . Т.к. пленка это тонкий слой жидкости, ограниченный двумя поверхностями, то $dS = Ldx$, где $L = 2l$ – полная длина границы поверхности жидкости и перекладины. По определению коэффициента поверхностного натяжения (1) имеем:

$$\sigma = \delta A/dS = F/L = F_n/L, \quad F_n = \sigma L.$$

Таким образом, мы получили, что рассматриваемая пленка находится как бы в состоянии натяжения. В таком же состоянии натяжения находится поверхность любой жидкости. Это означает следующее. Разрежем мысленно пленку вдоль отрезка (например, отрезка АВ на рисунке). Тогда каждая из половинок мысленно разрезанной пленки будет действовать на все участки линии разреза с силами, направленными по касательной к поверхности жидкости перпендикулярно к линии разреза и пропорциональными длинам этих участков. Коэффициент пропорциональности равен коэффициенту поверхностного натяжения жидкости. Т.е. жидкость ведет себя так, как если бы она была помещена в эластичную (например, резиновую) пленку. Однако такая аналогия является чисто внешней и ею нельзя пользоваться при ко-



личественных расчетах. Дело в том, что при растяжении резиновой пленки расстояние между ее частицами увеличивается в направлении растяжения, что приводит к возрастанию силы натяжения резиновой пленки. При увеличении же площади поверхности жидкости идет перемещение молекул из внутренних частей жидкости в поверхностный слой. Именно поэтому сила поверхностного натяжения не зависит от площади поверхности жидкости.

Следует подчеркнуть, что величина поверхностного натяжения сильно зависит от среды, с которой граничит жидкость. Дело в том, что молекулы поверхностного слоя взаимодействуют не только с молекулами рассматриваемой жидкости, но и с молекулами окружающей среды. В табли-

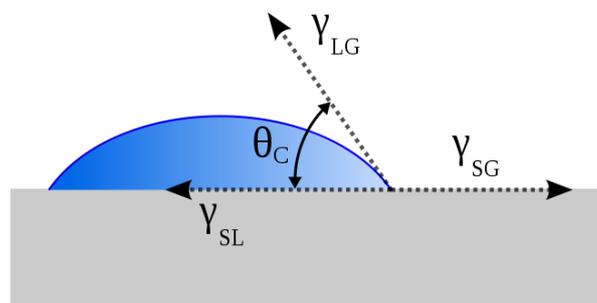


цах обычно приводят значения коэффициента поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом или с ее насыщенным паром. Так, поверхностное натяжение воды при 0°C на границе с воздухом равно $7,57 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а на границе с насыщенным паром $7,32 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Коэффициент поверхностного натяжения зависит также от температуры.

Выше говорилось в основном о границе жидкость – газ. Аналогично можно говорить о поверхностном натяжении на границах раздела двух не смешивающихся жидкостей, жидкости и твердого тела, газа и твердого тела.

Явления смачивания и несмачивания.

Рассмотрим каплю жидкости на поверхности твердой пластины. Линия, ограничивающая поверхность капли на пластинке, является границей поверхностей трех тел - жидкости, твердого тела и газа. Поэтому на каждый элемент длины dL этой границы будет действовать три силы: сила поверхностного натяжения жидкости на границе с газом $\gamma_{LG} = dL\sigma_{жг}$, сила поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом $\gamma_{SL} = dL\sigma_{жт}$, сила поверхностного натяжения твердого тела на границе с газом $\gamma_{SG} = dL\sigma_{тг}$.

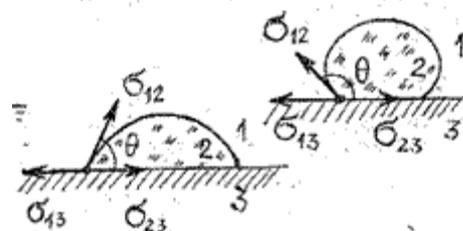


Определение. Угол Θ_C между поверхностью жидкости и поверхностью твердого тела, отсчитываемый внутрь жидкости, называется **краевым углом**.

Из условия равновесия вдоль поверхности твердого тела получаем, что $dL\sigma_{ТГ} = dL\sigma_{жТ} + dL\sigma_{жГ}\cos\Theta_C$, т.е.

$$\cos\Theta_C = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{жТ})/\sigma_{жГ} \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что если поверхностное натяжение на границе жидкость – твердое тело меньше, чем на границе твердое тело – газ ($\sigma_{ТГ} > \sigma_{жТ}$), то $\cos\Theta_C > 0$, т.е. краевой угол – острый. В этом случае говорят, что **жидкость смачивает твердое тело**. Если же $\sigma_{ТГ} < \sigma_{жТ}$, то $\cos\Theta_C < 0$, краевой угол – тупой и говорят, что **жидкость не смачивает твердое тело**.



Если же

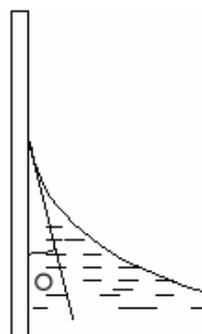
$$\sigma_{ТГ} > \sigma_{жТ} + \sigma_{жГ}, \quad (3)$$

то условие равновесия (2) не может быть выполнено (т.к. косинус не может быть больше единицы). В этом случае капля жидкости не может находиться в равновесии и растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (так ведет себя, например, керосин на поверхности стекла). Это связано с тем, что как следует из (3) энергетически выгоднее иметь две границы (твердое тело – жидкость и жидкость – газ), чем одну границу твердое тело – газ. В этом случае говорят, что жидкость **полностью смачивает** поверхность твердого тела.

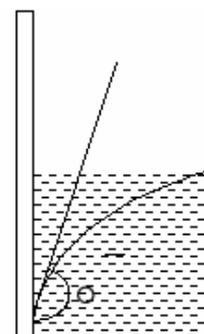
В другом случае, когда

$$\sigma_{жТ} > \sigma_{ТГ} + \sigma_{жГ},$$

энергетически не выгодно иметь границу жидкость – твердое тело (формально вычисленный по формуле (2) косинус краевого угла становится меньше минус единицы). В результате жидкость стягивается в шаровую каплю, приплюснутую силой тяжести. Так ведет себя, например, капля ртути на поверхности стекла или капля воды на поверхности парафина. В этом случае говорят, что жидкость **полностью не смачивает** поверхность твердого тела.



Смачивание

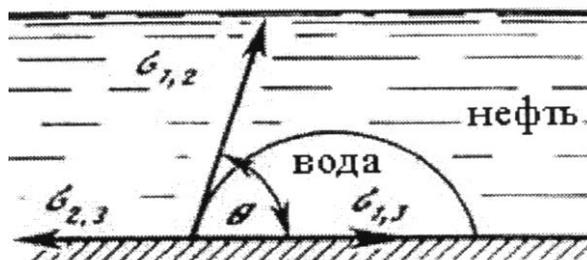


Несмачивание

Подчеркнем, что явления смачивания и несмачивания и величина краевого угла не зависят от ориентации поверхности твердого тела, т.к. роль силы тяжести при этом пренебрежимо мала.

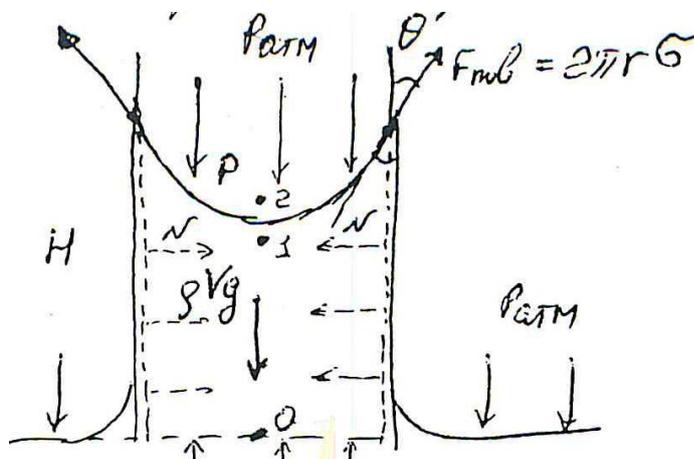
Соотношение (2) позволяет объяснить также моющее действие мыла и других подобных средств. Дело в том, что их добавление в воду значительно уменьшает коэффициенты поверхностного натяжения на границах жидкости с твердым телом и газом. В результате уменьшается краевой угол и поверхность твердого тела лучше (или даже полностью) смачивается моющей жидкостью.

Заметим также, что явления смачивания и несмачивания возможны не только на границах твердого тела, жидкости и газа, но и на границе двух жидкостей и твердого тела (см. рисунок).



Капиллярные явления.

Опыт показывает, что если опустить в широкий сосуд с водой капиллярную, то есть очень тонкую стеклянную трубку, то вода, которая, как известно, смачивает стекло, поднимется по трубке на некоторую высоту h над уровнем воды в широком сосуде. Пусть краевой угол между жидкостью и стенками трубки равен Θ , радиус трубки R , плотность жидкости ρ , коэффициент поверхностного натяжения на границе вода – воздух равен σ . Найдем высоту поднятия жидкости. С этой целью рассмотрим условия равновесия **выделенного пунктиром** столбика жидкости высотой h внутри капилляра. В вертикальном направлении на него действует сила тяжести F_T , силы поверхностного натяжения F_H на границе жидкость – газ, а также равные по величине и противоположные по направлению сила атмосферного давления и сила давления со стороны нижней части воды. Считая, что радиус капилляра R много меньше высоты поднятия жидкости h , можно пренебречь объемом верхней криволинейной части столбика жидкости (мениска) и считать, что $F_T = \pi R^2 h \rho g$. Силы



поверхностного натяжения действуют на участки окружности радиусом R и направлены под углом θ к вертикали. Поэтому условие равновесия вдоль вертикальной оси (при $h \gg R$) будет иметь вид:

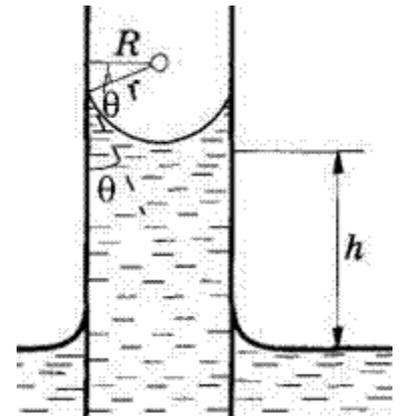
$$\pi R^2 h \rho g = 2\pi R \sigma \cos\theta.$$

Откуда

$$h = 2\sigma \cos\theta / (\rho g) \quad \text{при } h \gg R. \quad (4)$$

Заметим, что жидкость, не смачивающая стенки капилляра ($\cos\theta < 0$), будет опускаться на расстояние h , также определяемое формулой (4).

Посмотрим теперь на это явление немного с другой стороны и найдем давления в точке 0 (на уровне жидкости в основном сосуде, см. рисунок на предыдущей странице), точке 1 (непосредственно под границей жидкость – газ в капилляре) и в точке 2 (непосредственно над границей жидкость – газ в капилляре). Очевидно, что, с одной стороны, пренебрегая гидростатическим давлением столбика воздуха высотой h , мы получим, что $P_0 = P_2 = P_{\text{атм}}$. С другой стороны, учитывая гидростатическое давление жидкости в капилляре и пользуясь формулой (4), имеем: $P_0 = P_1 + \rho g h = P_1 + 2\sigma \cos\theta / R = P_1 + 2\sigma / r$, где $r = R / \cos\theta$ – радиус кривизны мениска (см. рисунок, форма мениска близка к сферической). Таким образом, получаем, что разность давлений в точках 1 и 2 разделенных сферической поверхностью жидкости с радиусом кривизны r и с поверхностным натяжением σ определяется формулой:



$$P_2 - P_1 = 2\sigma / r \quad (5)$$

Причем точка 2 находится по ту же сторону от поверхности жидкости, что и центр кривизны поверхности жидкости.

Можно доказать, что в общем случае, когда разделяющая поверхность имеет различные радиусы кривизны в различных сечениях (как, например, поверхность цилиндра или тора), формула (5) принимает вид:

$$P_2 - P_1 = \sigma (1/R_1 + 1/R_2). \quad (6)$$

В (6) P_1 и P_2 – давления в двух близких точках 1 и 2, лежащих по разные стороны от поверхности раздела двух сред на прямой, перпендикулярной этой поверхности; R_1 и R_2 – алгебраические радиусы кривизны сечения поверхности любыми двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через прямую 12; σ – коэффициент поверхност-

ного натяжения на рассматриваемой границе раздела двух сред. Радиус кривизны считается положительным, если соответствующий центр кривизны лежит по ту же сторону от поверхности жидкости, что и точка 2. В противном случае радиус кривизны считается отрицательным. Формула (6) называется **формулой Лапласа**.

Насыщенные и ненасыщенные пары. Влажность.

Как уже говорилось ранее, в жидкости (или твердом теле) молекулы движутся с разными величинами скоростей. В результате при любой температуре существует некоторое количество «быстрых» молекул, кинетическая энергия которых превышает модуль потенциальной энергии их связи с остальными частицами вещества. Если такие молекулы оказываются вблизи поверхности, то они могут преодолеть притяжение остальных молекул и вылететь за пределы жидкости (или твердого тела), образуя над ней **пар**. Процесс превращения жидкости или твердого тела в пар называется **парообразованием или испарением**. Испарение твердых тел также часто называют **возгонкой или сублимацией**. Процесс испарения происходит при всех температурах, при которых существует жидкая или твердая фазы данного вещества. Однако, с ростом температуры количество «быстрых» молекул и, следовательно, интенсивность процесса испарения быстро возрастают.

С другой стороны, молекулы пара движутся над жидкостью (или твердым телом) хаотически, поэтому часть из них попадает обратно в жидкость. При этом количество вернувшихся молекул при фиксированной температуре, очевидно, тем больше, чем больше концентрация молекул в паре. Процесс превращения пара в жидкость называется **конденсацией** (процесс превращения пара в твердое тело, обычно называют **кристаллизацией из пара**). Если интенсивности процессов испарения и конденсации равны, то количество пара и жидкости не меняется. В этом случае говорят, что пар и жидкость находятся в **динамическом равновесии**. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью (или твердым телом), называется **насыщенным паром**. Заметим, что интенсивность процесса конденсации пара зависит только от концентрации молекул пара и его температуры (см. формулу (20) в лекции 4 для средней плотности числа ударов молекул газа о стенку в единицу времени), а интенсивность процесса испарения зависит только от температуры и резко возрастает с ее ростом. Поэтому концентрация молекул в насыщенном паре $n_{\text{нас}}(T)$ зависит только от температуры жидкости (твердого тела), причем с ростом температуры величина $n_{\text{нас}}$ быстро растет. При этом оказывается, что насыщенный пар, как правило, хорошо описывается уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$P_{\text{нас}}V = mRT/\mu \quad \text{или} \quad P_{\text{нас}} = n_{\text{нас}}(T)kT \quad (7)$$

Из второго уравнения в (7) сразу видно, что давление насыщенного пара так же, как и концентрация молекул, зависит только от температуры пара, причем нелинейно. Из (7), зная давление насыщенного пара, можно, в частности, найти его плотность $\rho_{\text{нас}}$ и массу m в фиксированном объеме V , которые также возрастают с ростом температуры пара:

$$m = \mu P_{\text{нас}}(T)V/(RT) = \mu n_{\text{нас}}(T)V/N_A, \quad \rho_{\text{нас}} = \mu P_{\text{нас}}(T)/(RT) = \mu n_{\text{нас}}(T)/N_A.$$

Таким образом, **массу насыщенного пара в закрытом сосуде нельзя считать постоянной**. В этом заключается

основное отличие насыщенного пара от обычного газа. Конкретные зависимости давления и (или) плотности насыщенного пара от



температуры различны для разных веществ и могут быть найдены из справочных таблиц. Качественно эти зависимости показаны на рисунках, где для сравнения приведены также графики изменения давления и плотности при изохорическом нагревании идеального газа.

Пар, давление которого ниже давления насыщенного пара при данной температуре называется **ненасыщенным** (или перегретым). Такой пар может находиться в равновесном состоянии, только не контактируя со своей жидкостью (или твердым телом). В этом случае он обычно хорошо подчиняется всем законам идеального газа.

Абсолютной влажностью называют выраженное в граммах количество водяного пара в одном кубическом метре воздуха.

Относительной влажностью воздуха называется выраженное в процентах отношение парциального давления $P_{\text{пара}}$ паров воды в данных условиях к давлению насыщенного водяного пара $P_{\text{нас}}$ при данной температуре:

$$r = (P_{\text{пара}}/P_{\text{нас}}) \cdot 100\%.$$

По определению, относительная влажность насыщенного пара составляет 100 %.

В метеорологии влажность воздуха часто характеризуют также температурой **изобарической точки росы**, т.е. температурой, при которой воздух, если его **изобарически**

охлаждать, будет иметь относительную влажность 100%, а при дальнейшем охлаждении выпадет роса.

Пример 1. Найти изобарическую точку росы для воздуха, имеющего при температуре T относительную влажность g процентов.

Решение. Воздух является смесью газов и водяного пара. При его изобарическом охлаждении, когда $P_0 = \nu RT/V = \text{const}$ (здесь ν — число молей воздуха, находящегося в некотором объеме V), парциальные давления всех компонент воздуха не меняются до тех пор, пока не меняется их процентное содержание. Действительно, например, парциальное давление паров воды $P_{\text{пара}} = \nu_{\text{пара}} \cdot RT/V = \nu_{\text{пара}} \cdot P_0/\nu = \text{const}$ до начала образования росы. Поэтому водяной пар станет насыщенным при такой температуре τ (изобарическая точка росы), при которой $P_{\text{пара}} = P_{\text{нас}}(\tau)$. Но по условию $P_{\text{пара}} = g \cdot P_{\text{нас}}(T)/100\%$. Таким образом изобарическую точку росы τ можно найти пользуясь таблицей зависимости давления насыщенного пара от температуры и формулой $P_{\text{нас}}(\tau) = g \cdot P_{\text{нас}}(T)/100\%$.

Температура, при которой относительная влажность воздуха становится равной 100% в результате **изохорического** охлаждения, называют **изохорической точкой росы**. При охлаждении до этой температуры герметично закрытой банки с влажным воздухом на ее стенках выпадет роса.

Пример 2. Найти формулу для расчета изохорической точки росы воздуха, имеющего при температуре T относительную влажность g процентов.

Решение. 1 способ. Т.к. до начала конденсации масса пара в сосуде не меняется, то его плотность (в условиях постоянного объема) сохраняется. Пар начнет конденсироваться, когда его плотность станет равной плотности насыщенного пара. Таким образом, уравнение для нахождения изохорической точки росы имеет вид: $\rho_{\text{нас}}(\tau_v) = g \cdot \rho_{\text{нас}}(T)/100\%$, где $\rho_{\text{нас}}(t)$ — плотность насыщенного пара при температуре t .

2 способ. До начала конденсации число молей водяного пара не меняется. Поэтому при изохорическом охлаждении воздуха с водяными парами для парциального давления водяных паров имеем: $P_{\text{пара}}(T) = \nu_{\text{пара}} \cdot RT/V$, $P_{\text{пара}}(\tau_v) = \nu_{\text{пара}} \cdot R\tau_v/V$, где τ_v — температура изохорической точки росы, т.е. $P_{\text{пара}}(\tau_v) = P_{\text{нас}}(\tau_v)$. По условию $P_{\text{пара}}(T) = g \cdot P_{\text{нас}}(T)/100\%$. Таким образом, $P_{\text{нас}}(\tau_v)/\tau_v = P_{\text{пара}}(\tau_v)/\tau_v = \nu_{\text{пара}} \cdot R/V = P_{\text{пара}}(T)/T = g \cdot P_{\text{нас}}(T)/(T \cdot 100\%)$. Учитывая, что плотность пара $\rho(T) = m/V = \mu P/(RT)$, результаты, полученные двумя способами решения, естественно эквивалентны.