

В.В. Кашин, К.М. Шакиров, А.И. Пошевнева

Сибирский государственный индустриальный университет

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ В ТЕОРИИ КАПИЛЛЯРНОСТИ

В настоящее время принято, что свободная энергия жидкости, отнесенная к единице площади поверхности, эквивалентна поверхностному натяжению, определенному как сила, действующая на единицу длины; обе эти величины для данной жидкости являются постоянными [1, 2]. Концепции поверхностной свободной энергии E и поверхностного натяжения σ обычно рассматривают на примерах жидкостной пленки, натянутой на проволочной рамке, одна сторона которой подвижна, и пленки, образующей пузырь. В первом случае для удержания пленки в равновесии прикладывают силу F извне нормально к линии ее границы по касательной к поверхности жидкости и записывают уравнение в виде

$$F = \sigma l, \quad (1)$$

где l – расстояние перемещения рамки.

Принимая силу F постоянной и перемещая перемычку в направлении приложенного усилия на расстояние Δx , рассчитывают работу приращения. Считается, что эта работа идет на увеличение поверхностной энергии пленки ΔE , откуда

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta S}, \quad (2)$$

где ΔS – изменение площади пленки.

На основании зависимости (2) делается вывод, что величина поверхностного натяжения численно равна отношению изменения свободной энергии поверхностной пленки к изменению площади этой пленки и является постоянной.

При рассмотрении второго примера выводится значение добавочного давления, оказываемого на газ со стороны сферической поверхности жидкости:

$$\Delta P = 2\sigma/r_n, \quad (3)$$

где r_n – радиус пузырька.

Истинность выражений (1) – (3) вызывает сомнения в численном значении σ как величины, принимаемой постоянной и равной той, которую исследователи определяют экспериментально по капиллярному поднятию жидкости, по методу максимального давления в пузырь-

ке и т.д. Анализ разнообразных статических методов измерения поверхностного натяжения показывает, что для его расчета берется только предельный момент равновесия, т.е. когда межмолекулярные силы сцепления жидкости достигают максимального значения. Но до достижения предельного момента равновесия происходит рост величины F , а выражение (1) это не отражает. То, что сила F меняется от расстояния, показали авторы работы [3] при исследовании сил сцепления твердых частиц шлаковыми расплавами определенной массы.

С целью количественной оценки изменения силы от расстояния перемещения были проведены опыты по вытягиванию проволочной медной рамки из воды по методике, которая приводится практически во всех учебниках физики [1]. Поверхность рамки с целью удаления масел, жира перед опытом обрабатывалась спиртом с последующей сушкой. Вода бралась дистиллированная после одноразовой перегонки. Температура окружающей среды при проведении опытов составляла 20 °С. Усилие, возникающее при подъеме рамки, фиксировалось с помощью механо-электрического преобразователя с цифровой индикацией типа Э2-Д1 с точностью $\pm 0,005$ г. За начальную точку отсчета принималось положение рамки, при котором нижняя кромка перемычки находилась на уровне поверхности жидкости, т.е. таким образом компенсировалась выталкивающая сила. Подъем рамки осуществлялся плавно микро-винтом, по положению которого отсчитывалась высота жидкостной пленки с точностью $\pm 0,01$ мм. Зная ширину рамки, находили площадь S пленки. Уравнение, по которому обрабатывались результаты измерений, отвечает простым физическим представлениям. Суммирующее значение усилий составляет

$$F_{\text{сум}} = F_1 + F_2 + F_3, \quad (4)$$

где F_1 – масса вытянутой над уровнем воды проволочки, 10^{-5} Н; F_2 – масса вытянутой жидкостной пленки, 10^{-5} Н; F_3 – сила поверхностного натяжения жидкости, приложенная к длине проволочной перемычки, 10^{-5} Н.

Величину поверхностного натяжения рассчитывали как

$$F_3 = F_{\text{сум}} - F_1 - F_2. \quad (5)$$

Значения составляющих сил при перемещении рамки шириной $l = 1,95$ см, изготовленной из проволоки толщиной 0,7 мм, приведены в таблице 1.

Из анализа приведенных данных следует, что по мере вытягивания рамки, т.е. с увеличением площади поверхности жидкости, происходит рост усилий F_3 . При этом величина поверхностного натяжения воды в предельный момент равновесия, рассчитанная как отношение максимального значения F_3 к ширине рамки, составила 72,25 мН/м, что вполне удовлетворительно.

Что касается работы, совершаемой при вытягивании рамки, то ее расчет производился, как это принято в физике, по среднему значению силы на определенном участке, т.е. $\Delta A = (F_{\text{ср}}/2)\Delta x$ и, следовательно, изменение внутренней энергии двойной поверхности жидкостной пленки составит $F_{\text{ср}}\Delta x/(4\Delta S)$. Из анализа приведенных выше данных следует, что отношение совершаемой работы к площади приращения поверхности жидкости не является постоянной величиной, а изменение энергии единицы площади пленки не соответствует численному значению поверхностного натяжения.

В работе [4] для измерения поверхностного натяжения жидкостей предложен метод цилиндра, не требующий отделения прута от жидкости и позволяющий подойти к положению равновесия с обоих направлений. Суммарное усилие, прилагаемое к цилиндру, авторы представили в виде двух составляющих:

$$F = F_1 + F_2. \quad (6)$$

Первый член уравнения в правой части соответствует массе жидкости под дном цилиндра ($\pi r^2 h \rho g$), а второй отражает результат действия сил поверхностного натяжения по периметру прута ($2\pi r \sigma \sin \phi$). При этом ϕ – угол мениска с горизонтальной плоскостью дна цилиндра, а не краевой угол смачивания. На рис.1 приведены значения сил F , действующих на цилиндры различного радиуса в зависимости от высоты h их подъема

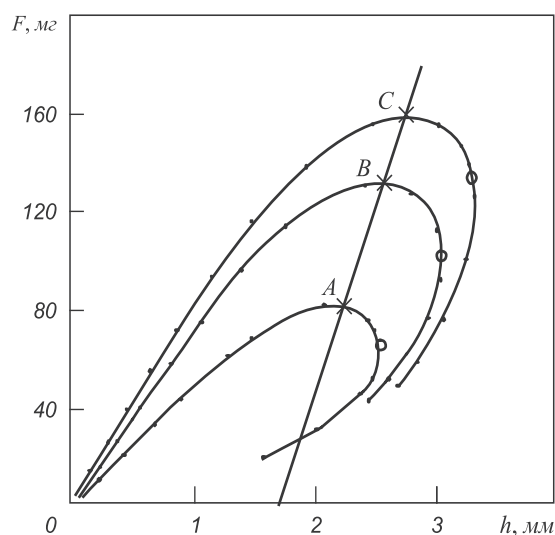


Рис. 1. Зависимость сил, действующих на цилиндр, от расстояния от свободной поверхности жидкости при различных радиусах цилиндра $A = 0,14165$ см, $B = 0,20392$ см, $C = 0,23917$ см: \times – максимальное значение силы; \circ – максимальная высота подъема (по данным [4])

над поверхностью жидкости (вода, $\sigma = 72,5$ мН/м, $\rho = 0,998$ г/см³, $g = 981,2$ см/с²). Установлено, что силы возрастают с увеличением высоты подъема, достигают максимума, а затем уменьшаются в точке разрыва при максимальном расстоянии от поверхности. Авторы при этом подчеркивают о необходимости учитывать не тот объем жидкости, что измерен в точке разрыва, а тот, который придает устойчивое свойство мениску и к которому можно приблизиться с обеих сторон равновесия. Это соответствует точкам A, B, C (рис. 1) в зависимости от радиуса цилиндра.

Полученная авторами графическая зависимость силы F как функции расстояния от свободной поверхности жидкости была расчленена в соответствии с выражением (6) на две составляющие, что позволило проанализировать величину поверхностного натяжения воды. В таблице 2 приведены численные значения веса

Таблица 1

Значения составляющих сил

$h \cdot 10^{-4}$, м	$F_{\text{сум}} \cdot 10^{-5}$, Н	$F_1 \cdot 10^{-5}$, Н	$F_2 \cdot 10^{-5}$, Н	$F_3 \cdot 10^{-5}$, Н	$F_3/l = \sigma_i \cdot 10^{-3}$, Н/м	$S \cdot 10^{-4}$, м ²
0	0	0	0	0	0	0
0,100	98,1	6,7	13,4	78,0	40,00	0,1950
0,120	117,7	8,4	16,7	92,6	47,49	0,2340
0,150	137,3	10,1	20,1	107,1	54,92	0,2925
0,175	147,2	11,7	23,4	112,1	57,49	0,3413
0,200	157,0	13,4	16,7	116,9	59,95	0,3900
0,225	176,6	15,1	30,1	131,4	67,38	0,4387
0,250	186,4	16,8	33,5	136,1	69,79	0,4875
0,275	196,2	18,5	36,8	140,9	72,25	0,5363

Таблица 2

Изменение сил $F \cdot 10^{-5}$, $F_1 \cdot 10^{-5}$ и $F_2 \cdot 10^{-5}$, Н, по уравнению (6)
в зависимости от высоты поднятия цилиндров от свободной поверхности жидкости

h , см	Значение сил при радиусе цилиндра								
	0,14165 см			0,20392 см			0,23917 см		
	F	F_1	F_2	F	F_1	F_2	F	F_1	F_2
0,025	12,26	1,54	10,72	16,68	3,20	13,48	21,10	4,40	16,70
0,050	24,03	3,08	20,95	32,62	6,40	26,23	39,25	8,80	30,45
0,075	36,30	4,63	31,67	48,57	9,59	38,97	57,15	13,20	43,96
0,100	44,64	6,17	38,46	63,78	12,79	50,98	73,84	17,60	56,24
0,125	55,92	7,71	48,20	78,50	15,99	62,51	91,25	22,00	69,25
0,150	63,76	9,26	54,51	91,99	19,19	72,80	107,93	26,40	81,54
0,175	71,12	10,80	60,32	103,03	22,39	80,64	122,65	30,80	91,85
0,200	73,57	12,34	61,23	111,12	25,58	85,54	134,42	35,20	99,23
0,225	77,25	13,89	63,37	118,97	28,78	90,19	143,50	39,59	103,91
0,250	71,61	15,43	56,18	123,89	31,98	91,91	150,86	44,00	106,87
0,263	61,31	16,23	45,08	—	—	—	—	—	—
0,265	—	—	—	126,10	33,90	92,20	—	—	—
0,275	—	—	—	—	—	—	156,89	48,39	108,50
0,2875	—	—	—	—	—	—	159,29	50,59	108,70
0,300	—	—	—	—	—	—	158,05	52,79	105,26
0,3245	—	—	—	95,67	40,23	55,43	—	—	—
0,325	—	—	—	—	—	—	139,82	57,19	82,63

столбика воды (F_1), силы (F_2), отражающей действие поверхностного натяжения по периметру дна цилиндра, в зависимости от величины h .

По данным табл. 2 рассчитали поверхностное натяжение воды при максимальных зафиксированных усилиях. Для реперных точек A , B , C значения σ составили 71,20; 71,96; 72,33 мН/м. Полученные в настоящей работе расчетные значения поверхностного натяжения воды несколько ниже принятых авторами работы [4] ($\sigma = 72,5$ мН/м), что следует отнести к погрешности измерений, проведенных по рис. 1, а также вследствие некоторого завышения объемов жидкостных «цилиндров» из-за недоучета углов менисков.

На основе анализа полученных данных оценили изменения величины поверхностного натяжения в зависимости от высоты подъема и радиусов цилиндров (рис. 2). Кривые изменения величины σ в некоторой степени аналогичны кривым деформации твердого тела. Следует отметить, что с увеличением радиуса цилиндра кривые «деформации» достигают максимума при большем расстоянии от горизонтальной поверхности жидкости.

Из экспериментальных данных следует, что с увеличением образования площади поверхности жидкости сила F и поверхностное натяжение σ , входящее в уравнение (1), не являются постоянными величинами, а, следовательно, и энергия образования

единицы площади поверхности жидкости также не является постоянной.

Ниже приведены значения совершаемой работы ΔA , мДж (числитель) и изменения энергии образования

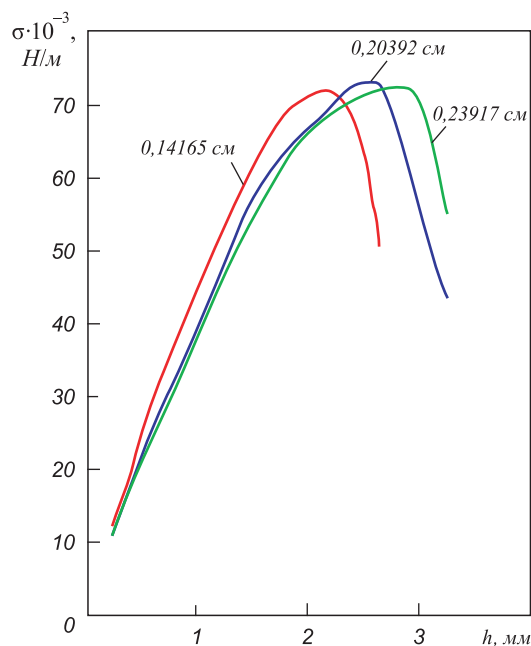


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения воды от высоты подъема и радиуса цилиндра (цифры у кривых)

ΔE , мДж/м² (знаменатель) единицы площади поверхности от высоты h подъема цилиндров над плоской поверхностью жидкости:

h , см	Значения ΔA и ΔE при радиусе цилиндра		
	0,14165 см	0,20392 см	0,23917 см
0,025	0,1340/6,0220	0,1685/5,2613	0,2087/5,5553
0,050	0,5237/11,7685	0,6557/10,2354	0,7612/10,1312
0,075	1,1875/17,7905	1,4616/15,2095	1,6484/14,6254
0,100	1,9231/21,6080	2,5493/19,8965	2,8119/18,7116
0,125	3,0126/27,0789	3,9066/24,3920	4,3284/23,0427
0,150	4,0880/30,6209	5,4599/28,4088	6,1152/27,1288
0,175	5,2780/33,8874	7,0560/31,4688	8,0373/30,5621
0,200	6,1230/34,3982	8,5536/33,3794	9,9229/33,0159
0,225	7,1286/35,5980	10,1461/35,1945	11,6894/34,5720
0,250	7,0227/31,5621	11,4892/35,8684	13,3582/35,5567
0,265	—	12,2169/35,9811	—
0,275	—	—	14,9186/36,1000
0,2875	—	—	15,6255/36,1668
0,300	—	—	15,1884/33,6902

Из представленных данных следует, что энергия образования единицы площади поверхности растет с увеличением высоты подъема цилиндров и соответствует наибольшему значению для точек A , B , C (рис. 1).

Таким образом, при анализе экспериментальных данных, полученных методами вытягивания проволоочной рамки и цилиндра, показано, что величина поверхностного натяжения изменяется аналогично кривой деформации твердого тела при растяжении. Максимальное значение σ определяется при максимально приложенном усилии и, следовательно, уравнение, описывающее положение равновесия жидкостной пленки на проволоочной рамке, необходимо представлять в виде

$$F_i = \sigma_i l, \quad (7)$$

где F_i — значение силы, соответствующее данному положению рамки; σ_i — поверхностное натяжение жидкости, пропорциональное приложенному усилию.

Следует отметить, что энергия образования единицы площади поверхности численно не соответствует величине поверхностного натяжения и не является постоянной.

Для второго случая, исходя из очевидного, что шарообразный пузырек существует, не изменяя своих размеров, можно утверждать, что избыточное давление газа в точности равно давлению жидкостной пленки на газ. Иначе пленка двигалась бы, и газовый пузырек либо раздувался, либо сжимался. Это давление для определенной массы газа можно вычислить по известным формулам молекулярно-кинетической теории. Избыточное

давление в пузырьке, в отличие от отношения (3), можно записать в виде

$$\frac{mRT}{\mu V_1} - \frac{mRT}{\mu V_0} = \Delta P, \quad (8)$$

где m — масса газа, г; R — газовая постоянная, эрг/(град·моль); T — температура, К; μ — молекулярный вес газа; V_1 — объем газа при избыточном давлении ΔP , см³; V_0 — объем массы газа, ограниченный сферической поверхностью при атмосферном давлении, см³.

Если принять, что данная масса газа находится под водной пленкой, то параметр ΔP в выражении (8), очевидно, должен соответствовать ΔP из соотношения (3). В связи с этим можно записать следующую зависимость:

$$\frac{mRT}{\mu V_1} - \frac{mRT}{\mu V_0} = \frac{2\sigma}{r_1}. \quad (9)$$

Решая уравнение (9) относительно σ , получим

$$\sigma = \frac{3mRT}{8\pi\mu} \cdot \frac{(r_0^3 - r_1^3)}{r_0^3 r_1^2}. \quad (10)$$

Из выражения (10), полученного с учетом молекулярно-кинетической теории газов, следует, что при уменьшении или увеличении радиуса r_1 , как это обычно принимается при выводе лапласова давления, поверхностное натяжение не может быть постоянной величиной.

Выводы. При анализе экспериментальных данных, полученных методом вытягивания проволоочной рамки и цилиндра при исследовании сил сцепления твердых частиц шлаковыми расплавами, показано, что величина поверхностного натяжения жидкости меняется аналогично кривой деформации твердого тела, а при анализе изменения давления данной массы газа в пузырьке, облученной жидкостной пленкой, — в соответствии с законом молекулярно-кинетической теории. Максимальное значение поверхностного натяжения жидкости определяется при максимально приложенном усилии. Энергия образования единицы площади поверхности численно не соответствует величине поверхностного натяжения и также не является постоянной.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. — М: Мир, 1997. — 352 с.
2. Фриш С.Э., Тиморева А.В. Курс общей физики. Т. 1. — М. — Л.: Физматгиз, 1960. — 464 с.
3. Дерябин В.А., Попель С.И., Дерябин А.А. // Журнал РАН. Расплавы. 1990. № 2. С. 3 — 10.
4. Paddy J.F., Pitt A.R., Pashley R.M. // Journal of The Chemical society. Faraday Transactions J.J. A Journal Physical Chemistry. 1975. № 10. P. 1919 — 1931.

© 2012 г. В.В. Кашин,
К.М. Шакиров, А.И. Пошевнева
Поступила 14 декабря 2010 г.