

Сверхкритическая вода может быть средой, в которой можно получить нанокристаллические частицы, например из аморфного углерода синтезировать углеродные нанотрубки и т. п.

**Поверхностное натяжение.** Постоянство объема жидкости обеспечивается значительными силами межмолекулярного притяжения. Этот объем имеет ограничивающую его поверхность. Равнодействующая сил, приложенных

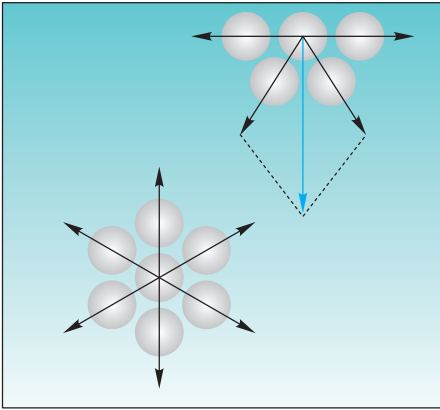


Рис. 16.2

к отдельной молекуле, будет равна нулю, если молекула находится в глубине объема. На молекулу, находящуюся вблизи поверхности, будет действовать равнодействующая сила, перпендикулярная поверхности и направленная внутрь жидкости (рис. 16.2).

При увеличении площади  $\Sigma$  поверхности жидкости на величину  $d\Sigma$  часть молекул, преодолевая силу притяжения, «вытаскивается» на поверхность. Для этого надо совершить работу  $\delta A_{\text{внш}}$  внешних сил, которая при постоянной температуре затрачивается на увеличение потенциальной энергии жидкости. При этом работа системы  $\delta A = -\delta A_{\text{внш}}$ .

Как было показано в лекции 13, при изотермическом процессе изменение свободной энергии с обратным знаком равно совершенной системой работе, которая является однозначной функцией состояния:

$$\delta A = dA = -dF = -\sigma d\Sigma, \quad (16.14)$$

где  $\sigma$  — поверхностная плотность свободной энергии.

При постоянном объеме и температуре устойчивому состоянию термодинамической системы соответствует минимальное значение свободной энергии, которое реализуется при минимальном значении площади поверхности. Поэтому капля жидкости в отсутствие внешних сил (или в невесомости) приобретает шарообразную форму.

Вдоль поверхности жидкости действуют силы, называемыми силами поверхностного натяжения. Их действие эффектно демонстрируется в опытах с мыльными пленками. Пленка состоит из тонкого слоя воды, заключенного между двумя слоями мыла, защищающими воду от быстрого испарения. Слои мыла содержат в себе молекулы, одна часть которых является гидрофильной, а другая гидрофобной. Гидрофильная часть притягивается тонким слоем воды, в то время как гидрофобная, наоборот, выталкивается.

Мыло является поверхностно-активным веществом (см. лекцию 18). Оно уменьшает поверхностное натяжение примерно до трети от поверхностного натяжения чистой воды. Когда мыльная пленка растягивается, концентрация мыльных молекул на поверхности уменьшается, увеличивая при этом поверхностное натяжение. Таким образом, мыло избирательно усиливает слабые участки пленки, не давая им растягиваться дальше, и тем самым увеличивает прочность пленки.

Если проволочное кольцо с привязанной к его противоположным сторонам нитью погрузить в мыльный раствор и затем извлечь из раствора, то в плоскости кольца образуется мыльная пленка (рис. 16.3а). После прокалывания острым предметом части пленки другая оставшаяся часть притянет нить (рис. 16.3б). Таким образом, на границе раздела «нить–пленка» действует перпендикулярно границе сила поверхностного натяжения.

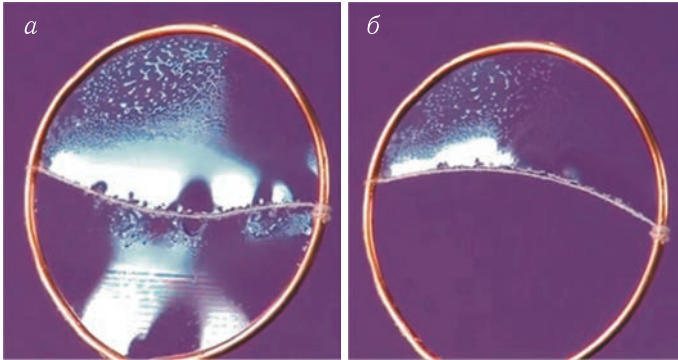


Рис. 16.3

Ее величину можно легко рассчитать, рассматривая прямоугольную проволочную рамку с одной подвижной стороной, как это изображено на рис. 16.4.

При наличии на рамке мыльной пленки перемещение подвижной стороны (проволоки) длиной  $l$  на расстояние  $dx$  приведет к увеличению площади двусторонней поверхности пленки на величину  $d\Sigma = 2ldx$ . Если пленка на подвижную проволоку действует с силой  $f$ , то работа этой силы отрицательна и равна  $dA = -fdx$ . Поэтому можно записать равенство:

$$dA = -fdx = -\sigma \cdot 2ldx. \quad (16.15)$$

Отсюда получаем

$$f = \sigma \cdot 2l. \quad (16.16)$$

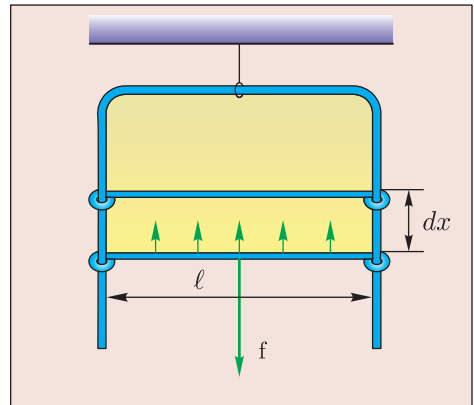


Рис. 16.4

Из последнего равенства следует что *сила, действующая на единицу длины границы раздела, численно равна поверхностной плотности свободной энергии*. Поэтому величина  $\sigma$  называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.

За единицу поверхностного натяжения принимается  $1 \text{ Н/м} = 1 \text{ Дж/м}^2$ . У большинства жидкостей при комнатной температуре поверхностное натяжения варьируется в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-1} \text{ Н/м}$ . У воды, например,  $\sigma = 7,27 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ .

Капли разлившейся ртути охотно собираются в маленькие шарики вследствие весьма большого поверхностного натяжения:  $\sigma = 0,465 \text{ Н/м}$ .

Равнодействующая сил, действующая на приповерхностную молекулу жидкости, зависит от свойств среды, находящейся над поверхностью, например, концентрации пара этой жидкости. Поэтому коэффициент поверхностного натяжения снабжается двумя индексами  $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$  и т. д., характеризующими рассматриваемую жидкость и граничащую с ней среду. Очевидно, что наличие граничащей среды уменьшает коэффициент поверхностного натяжения.

Если жидкость граничит со своим насыщенным паром, то по мере нагревания двухфазной системы коэффициент поверхностного натяжения уменьшается и в критической точке он обращается в ноль.

**Условия равновесия на границе двух жидкостей.** Если каплю более легкой жидкости поместить на поверхность другой, более тяжелой жидкости, то эта капля либо останется плавать на поверхности, либо растечется по ней в виде тонкого молекулярного слоя.

Равновесие капли в первом случае можно рассчитать из равенства нулю всех сил поверхностного натяжения, как это изображено на рис. 16.5 а, где показаны силы, действующие на элемент длины  $dl$  вдоль линии соприкосновения трех сред: двух жидкостей и находящегося над ними пара. Это позволяет записать два уравнения

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \vartheta_1 + \sigma_{12} \cos \vartheta_2; \quad \sigma_{23} \sin \vartheta_1 = \sigma_{12} \sin \vartheta_2, \quad (16.17)$$

в которых  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  называются *краевыми углами*.



Рис. 16.5

Если  $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$ , то капля растечется по поверхности, как это имеет место, например, в случае разлившейся нефти в море (рис. 16.5 б). Однако последующие капли нефти почти не растекаются и плавают на поверхности воды в виде линз. Причиной этого является значительно уменьшившееся поверхностное натяжение воды с масляной пленкой на поверхности.

**Условие равновесия на границе жидкость–твердое тело.** Поверхностным натяжением обладают и твердые тела. Капля жидкости на поверхности твердого тела может выглядеть двояко (рис. 16.6 а, б).

В ситуации (а) условие равновесия запишется в виде равенства

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \vartheta + \sigma_{12}, \quad (16.18)$$

в котором фигурирует один краевой угол  $\vartheta$ .

Если  $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$ , то  $\vartheta = 0$  и жидкость растечется по поверхности твердого тела. Говорят, что в этом случае *жидкость абсолютно смачивает*