

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Раздел 1. СОДЕРЖАНИЕ И ОБЛАСТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ</i>	6
Лекция 1. Общие положения. Используемый математический аппарат. Модели двухфазных систем: контрольная ячейка; раздельное течение; гомогенная модель; взаимопроникающие континуумы	6
Лекция 2. Уравнения сохранения для многофазных сред. Универсальные условия совместности. Специальные условия совместности в задачах тепломассообмена	11
<i>Раздел 2. ГИДРОСТАТИКА ГАЗОЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ</i>	14
Лекция 3. Поверхностные явления. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	14
Лекция 4. Формула Лапласа. Смачиваемость, краевой угол. формула Юнга.....	18
Лекция 5. Основное уравнение гидростатического равновесия. Жидкость в сосудах и капиллярах	25
Лекция 6. Качественный анализ осесимметричных равновесных поверхностей раздела. Уравнение гидростатического равновесия для осесимметричных задач и результаты численного решения уравнения гидростатического равновесия.....	29
Лекция 7. Аналитические решения и условия отрыва капель и пузырьков с плоской поверхности и со среза капилляра в гидростатическом приближении	36
<i>Раздел 3. ВОЛНЫ МАЛОЙ АМПЛИТУДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ</i>	39
Лекция 8. Механизмы возникновения волновых течений. Классическая задача о гидродинамической устойчивости плоской границы раздела фаз (линейное приближение). Основные уравнения и условия совместности.....	39
Лекция 9. Решение задачи устойчивости. Дисперсионное уравнение. Анализ результатов решения и классификация устойчивых волн на поверхности раздела.....	44
Лекция 10. Неустойчивость Рэлея–Тейлора. Экспериментальная проверка теории.....	48
Лекция 11. Неустойчивость гельмгольца. Гидродинамическая теория кризисов кипения и модель Н. Зубера.....	50

<i>Раздел 4. Общие закономерности стекания гравитационных пленок</i>	55
Лекция 12. Гидродинамика жидких пленок: общие положения. Математическое описание задачи течения ламинарных гравитационных пленок	55
Лекция 13. Ламинарные гравитационные пленки: классическое решение. Влияние трения со стороны потока газа	58
Лекция 14. Волновые пленки. Распад тонких пленок. Гидродинамика турбулентных пленок	62
<i>Раздел 5. ДВИЖЕНИЕ ДИСКРЕТНОЙ ЧАСТИЦЫ В СПЛОШНОЙ СРЕДЕ</i>	68
Лекция 15. Классическая задача о движении сферы в идеальной жидкости с постоянной скоростью. Парадокс Д'Аламбера. Ускоренное движение частицы в идеальной жидкости. Присоединенная масса	68
Лекция 16. Задача Стокса об обтекании сферы вязкой жидкостью. Сила сопротивления, действующая на сферу	74
Лекция 17. Решение Адамара и Рябчинского о движении сферического пузырька (капли). Скорость падения (всплытия) сферической частицы. Анализ методами подобия качественных закономерностей движения газовых пузырьков в жидкости	79
Лекция 18. Результаты экспериментальных исследований всплытия газовых пузырьков в жидкости. Аналитическое решение для формы большого пузыря. Особенности всплытия газовых пузырей в каналах	84
Лекция 19. Скорость падения капель в газе. условия дробления для капель. Теория Колмогорова о дроблении капель и пузырьков в турбулентном потоке	93
<i>Раздел 6. ДИНАМИКА НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ ДВИЖЕНИЯ ПАРОВЫХ ПУЗЫРЕЙ В ЖИДКОСТИ</i>	101
Лекция 20. Неустановившееся сферическое движение газовой полости в жидкости. Вывод уравнения Рэлея. Энергетическая интерпретация уравнения. кавитация в потоке жидкости	101
Лекция 21. Задача Рэлея о коллапсе сферической полости внутри жидкости. Поле давления в жидкости вблизи коллапсирующей полости	105
Лекция 22. Образование и рост парового пузыря в объеме жидкости и у стенки. Задача о всплытии растущего пузырька	109
Лекция 23. Отрыв паровых пузырей от твердой стенки. Квазистатический отрыв пузырьков. Инерционная модель отрыва для паровых и газовых пузырей. Зависимость отрывного радиуса от скорости потока	113

<i>Раздел 7. КАЧЕСТВЕННЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ В КАНАЛАХ</i>	118
Лекция 24. Двухфазные потоки в каналах. Расходные и «истинные» характеристики. Режимы течения двухфазных потоков. Карты режимов течения.....	118
Лекция 25. Экспериментальное определение истинного объемного паросодержания. Формула Арманда для горизонтальных каналов и ее теоретическое обоснование. Формула Лабунцова для однородных течений в вертикальных каналах.....	125
Лекция 26. Одномерные уравнения сохранения импульса и энергии для однородных двухфазных потоков в каналах. Однородная модель для расчета сопротивления.....	130
Лекция 27. Модели кольцевых двухфазных течений. Нормативный метод расчета гидравлического сопротивления для двухфазных потоков. Методика Локарта–Мартинелли для расчета расслоенных течений и ее обобщение	135
ЛИТЕРАТУРА	141

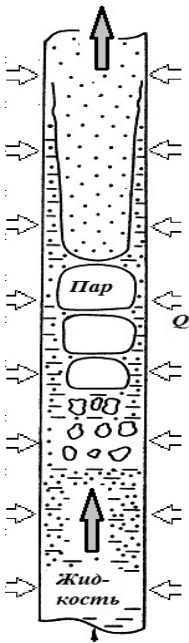
РАЗДЕЛ 1. СОДЕРЖАНИЕ И ОБЛАСТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

ЛЕКЦИЯ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ.

МОДЕЛИ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ: КОНТРОЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА; РАЗДЕЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ; ГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ; ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ КОНТИНУУМЫ

1.1. Общие положения



Многофазные системы могут состоять как из различных фаз (жидкой, твердой и газообразной) одного и того же вещества, так и из различных веществ в различных агрегатных состояниях. Такого рода типичный случай имеет место, например, при добыче нефти, когда на поверхность из скважины поступает нефть (жидкость), вода (жидкость), попутный нефтяной газ и песок (твердое тело). В рамках данного курса мы чаще всего будем рассматривать случай, когда имеет место совместное движение лишь двух различных фаз, как, например, в трубе парогенератора, где пар и жидкость сосуществуют, см. рис. 1.1.1.

Следует, достаточно условно, разделить многофазные системы на два класса по характеру межфазной поверхности, разделяющей две (или более) фазы.

Такого рода поверхности могут быть *связными* (часто в таком случае, не вполне точно, говорят, что поверхность является непрерывной). Простейший случай связанной межфазной поверхности – жидкая пленка на стенке трубы при так называемом кольцевом режиме течения.

Рисунок 1.1.1. Изменение структуры потока по длине трубы парогенератора

Другой случай, встречающийся, пожалуй, чаще, когда межфазная поверхность является *несвязной*. Простейший случай – *несущая фаза* с дискретными частицами другой фазы (несущей является фаза, которой в системе заметно больше по объему, причем ее объем является связным).

В данном курсе границу раздела фаз мы чаще всего будем рассматривать как бесконечно тонкую (то есть как геометрическую поверхность без толщины), полагая, что при пересечении фазовой границы все свойства меняются скачко-

образно. Следует заметить, что одной из основных сложностей при рассмотрении движения среды для многофазных систем является определение формы межфазной поверхности, так как последняя чаще всего не является фиксированной, а может быть найдена только в ходе решения задачи.

1.2. Используемый математический аппарат

В рамках данного курса будут использоваться понятия скалярного и векторного полей (функций) в пространстве. Простейшим примером скалярного поля является поле температур внутри лекционной аудитории. Каждой пространственной точке с декартовыми координатами (x, y, z) сопоставляется значение температуры $T(x, y, z)$. Простейшим примером векторного поля является поле скоростей воздуха внутри лекционной аудитории. Каждой пространственной точке с декартовыми координатами (x, y, z) сопоставляется вектор скорости воздуха $\mathbf{W}(x, y, z)$. Вектора в рамках данного курса, как правило, будут выделяться жирным шрифтом. Значками $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ будут обозначаться единичные вектора вдоль соответствующих осей X, Y, Z в декартовой системе координат.

Достаточно часто будут использоваться следующие математические операторы:

- Оператор градиента, grad , который действует на скалярное поле (например – поле температуры T). Результатом действия этого оператора

является вектор. Например, вектор $\text{grad } T = \hat{x} \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial T}{\partial z}$. Этот вектор

направлен в сторону максимально быстрого нарастания температуры в пространстве, а его величина соответствует скорости роста температуры. Если точки A и B расположены достаточно близко в пространстве, то $T(B) = T(A) + \text{grad } T \cdot \mathbf{AB}$. Точкой в данном курсе будет обозначаться скалярное произведение двух векторов.

- Оператор ротора, rot , который действует на векторное поле (например – поле скоростей $\mathbf{W}$). Результатом действия этого оператора является вектор.

Например, вектор $\text{rot } \mathbf{W} = \hat{x} \left(\frac{\partial W_z}{\partial y} - \frac{\partial W_y}{\partial z} \right) + \hat{y} \left(\frac{\partial W_x}{\partial z} - \frac{\partial W_z}{\partial x} \right) + \hat{z} \left(\frac{\partial W_y}{\partial x} - \frac{\partial W_x}{\partial y} \right)$. Для

поля скоростей в воздухе этот вектор имеет простой физический смысл. Пусть вектор $\text{rot } \mathbf{W}$ определен в окрестности некоей точки A в пространстве. Если газ в окрестности точки A локально вращается как целое, то направление вектора $\text{rot } \mathbf{W}$ совпадает с осью, вокруг которой вращение происходит, а длина данного вектора равна удвоенной угловой скорости этого вращения, $|\text{rot } \mathbf{W}| = 2 \Omega$.

- Оператор дивергенции, div , который действует на векторное поле (например – поле скоростей $\mathbf{W}$). Результатом действия этого оператора является

скаляр. Например, скалярная функция $\text{div } \mathbf{W} = \frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z}$. Для поля

скоростей в воздухе этот скаляр имеет наглядный физический смысл. Пусть скаляр $\text{div } \mathbf{W}$ определен в окрестности некоей точки A в пространстве. Если в

окрестности точки A производится вдув воздуха внутрь аудитории, то выделив некий малый объем пространства dV , окружающий точку A , можно определить объем воздуха $\dot{V}$, ежесекундно вытекающего из данного объема в окружающее пространство. В таком случае $\operatorname{div} \mathbf{W} = \frac{\dot{V}}{dV}$.

Запись операторов градиента, ротора и дивергенции значительно упрощается, если ввести дифференциальный оператор ∇ («набла»), определив его, подобно вектору, следующим образом:

$$\nabla = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z}.$$

В таком случае $\operatorname{grad} T = \nabla T$; $\operatorname{rot} \mathbf{W} = \nabla \times \mathbf{W}$; $\operatorname{div} \mathbf{W} = \nabla \cdot \mathbf{W}$. Здесь знак $\cdot$ (точка) обозначает скалярное умножение, а знак $\times$ – векторное.

1.3. Модели многофазных систем

Достаточно грубо модели многофазных систем можно разделить на два класса: гетерогенные и гомогенные.

Гетерогенные модели

В рамках *гетерогенных моделей* каждая из фаз рассматривается отдельно, внутри фазы решаются соответствующие уравнения движения, каждая фаза занимает свою часть общего объема системы, выставляются условия совместности на межфазной границе. Последняя либо задается из каких-либо общих соображений (чаще всего), либо определяется в процессе решения задачи (наиболее сложный случай). Данные модели наиболее близки к реальным системам, однако весьма трудны для решения. К простейшим моделям такого рода относятся:

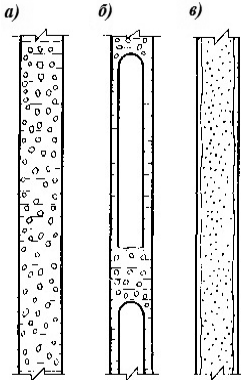


Рисунок 1.3.1. Некоторые виды режимов течения газожидкостных потоков в трубах: *a* – пузырьковый (отдельные пузырьки в жидкости); *б* – снарядный (пузыри в виде снарядов, окруженные жидкостью); *в* – дисперсный (капли, окруженные газом)

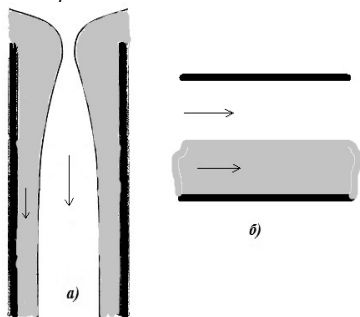
Модель контрольной ячейки

Модель применима, когда имеется одна *несущая* фаза, которая содержит в себе частицы (пузырьки, капли) другой, см. рис. 1.3.1*a*. Все пространство системы делится в данной модели на отдельные ячейки, в центре каждой ячейки находится частица другой фазы.

Пренебрегая взаимодействием ячеек друг с другом и предполагая межфазную поверхность фиксированной (то есть задаваясь формой этой поверхности),

решаются уравнения движения и переноса для каждой из фаз внутри ячейки.

Модель раздельного течения



Данная модель применяется в случае, когда межфазная поверхность является непрерывной (связной), см. рис. 1.3.2. Это относится к задачам о расслоенном течении жидкости и газа в канале, о стекании пленок жидкости по поверхности стенки трубы и пр.

Рисунок 1.3.2. Случаи раздельного течения газа и жидкости: *a* – стекание пленки жидкости; *б* – расслоенное течение

Гомогенные модели

Гомогенные модели концептуально просты, их решение обычно значительно проще реализовать с помощью численных методов. Это объясняет, почему данные модели весьма популярны для приближенных инженерных расчетов и в численном моделировании. К сожалению, простота этих моделей весьма обманчива, предсказательной ценности они, как правило, не имеют.

Среди гомогенных моделей выделяется:

Полностью гомогенная модель

Данная модель наиболее проста. Вместо многофазной среды вводится одна эффективная среда со своей эффективной плотностью, скоростью, вязкостью и другими переносными свойствами. Для такого рода эффективной среды решаются соответствующие уравнения движения и сохранения, как если бы мы имели действительно однофазную систему. Такого рода подход отчасти оправдан, когда рассматривается случай многофазной системы, в которой все фазы имеют примерно одинаковые свойства. Для случая, когда имеется смесь фаз с сильно различными свойствами, например газ и жидкость, такого рода модель работает, как правило, неудовлетворительно.

Модель многоскоростного континуума

Основным для данной модели является предположение, что каждая из фаз занимает *весь* объем системы, то есть различные фазы «размазываются» по всему пространству системы, однако, словно призраки, не смешиваются друг с другом (данную модель поэтому еще называют *моделью взаимопроницающих континуумов*). Каждая фаза обладает в таком случае своей плотностью и скоростью. С помощью данного приема вопрос о межфазной границе и ее форме, с формальной точки зрения, снимается (фактически – лишь замаскировывается). Для каждой из фаз решаются уравнения движения с учетом межфазного взаи-

модействия (обмена импульсом, энергией и массой с другими фазами). Данные взаимодействия фигурируют в уравнениях движения в форме так называемых источниковых членов (о них см. пункт 2.1). Вид этих источниковых членов определяется, естественно, реальной формой межфазной границы. Поэтому, чтобы рассчитывать эти процессы, приходится также задаваться какими-то предположениями о форме межфазной границы или использовать результаты, полученные на других, более адекватных моделях (например, на модели контрольной ячейки, упомянутой выше).

ЛЕКЦИЯ 2. УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ ДЛЯ МНОГОФАЗНЫХ СРЕД. УНИВЕРСАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СОВМЕСТИМОСТИ. СПЕЦИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СОВМЕСТИМОСТИ В ЗАДАЧАХ ТЕПЛОМАССООБМЕНА

2.1. Уравнения сохранения для многофазных сред

Уравнения сохранения (массы, импульса, энергии или вообще любого *аддитивного свойства*) для жидкой среды можно, как известно, формулировать двояким образом. Либо, разбив поток на отдельные малые жидкие частицы, можно формулировать соответствующие уравнения в системе координат (СК), связанной с самой движущейся частицей (СК *Лагранжа*), либо рассматривать поток среды в лабораторной системе координат (СК *Эйлера*), относительно которой среда движется.

Для плотности любого аддитивного свойства A вещества (масса, импульс, энергия) баланс данного свойства для объема V с поверхностью F может быть записан в виде закона сохранения:

$$\int_V \frac{\partial A}{\partial t} dV = - \oint_F J_A d\vec{F} + \int_V N_A dV. \quad (2.1.1)$$

Здесь J_A, N_A – плотность потока свойства A через границу S и плотность производства свойства A внутри объема V (так называемый *источниковый член*) соответственно.

Используя теорему Остроградского–Гаусса в дифференциальной форме получаем

$$\frac{\partial A}{\partial t} = - \frac{\partial J_{A,k}}{\partial x_k} + N_A.$$

Для случая сохранения массы, например, из (2.1.1) в дифференциальной форме получаем известное уравнение неразрывности в форме Эйлера

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{W}) = 0. \quad (2.1.2)$$

Можно представить соответствующие законы сохранения в виде таблицы

Таблица 2.1.1

Уравнение сохранения	Плотность свойства A	Компонента плотности потока свойства A , $J_{A,k}$	Плотность производства свойства A , N_A
Масса	ρ	ρW_k	0
Импульс	ρW_l	$\Pi_{kl} = \rho W_l W_k + P \delta_{kl} - \tau_{kl}$	ρg_l
Энергия	ρe_Σ	$E_k = \rho W_k h_\Sigma + q_k - \tau_{kl} W_l$	$\rho W_l g_l + q_V$

Здесь $e_\Sigma = e + W^2/2$, где e – удельная внутренняя энергия; $h = e + P/\rho$ – энтальпия, $h_\Sigma = h + W^2/2$ – полная удельная энтальпия; P_{kl} – тензор плотности потока импульса, τ_{kl} – тензор вязких напряжений; q_V – объемная плотность источников тепла, q_k – компоненты плотности теплового потока.

2.2. Универсальные условия совместности

Кроме самих уравнений движения каждой из фаз, требуется учитывать взаимодействие фаз на границах. Это взаимодействие формулируется в виде так называемых *условий совместности* фаз. Эти условия делятся на *универсальные условия совместности* и *специальные*.

Универсальные условия совместности есть не что иное, как уравнения сохранения, примененные к границам раздела. Так как граница раздела фаз предполагается бесконечно тонкой, то данные уравнения записываются в виде условий, которым удовлетворяют потоки массы, импульса, энергии, протекающие через границу раздела. Наиболее простой вид условия совместности приобретает в системе координат, в которой граница раздела покоится (собственная СК, все величины в этой системе координат будут обозначаться значком «тильда» сверху). В ней условие совместности приобретает вид: «разность нормальных к границе компонент плотности потока свойства = изменению плотности свойства на границе раздела»

$$[J_n] = \widetilde{J}_n^+ - \widetilde{J}_n^- = \dot{N}_F.$$

Универсальные условия совместности можно представить в виде таблицы.

Таблица 2.2.1

Поток	J_n	$\dot{N}_F$
Массы	$\rho \widetilde{W}_n$	0
Нормальной к границе компоненты импульса	$\Pi_{nn} = \rho \widetilde{W}_n \widetilde{W}_n + P - \widetilde{\tau}_{nn}$	$2\sigma H$
Касательной к границе компоненты импульса	$\Pi_{n\tau} = \rho \widetilde{W}_n \widetilde{W}_\tau - \widetilde{\tau}_{n\tau}$	0
Энергии	$E_{nn} = \rho \widetilde{W}_n \widetilde{h}_\Sigma + \widetilde{q}_n - \widetilde{\tau}_{ni} W_i$	0

Здесь H – кривизна поверхности раздела фаз, $2H = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$, R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны поверхности.

2.3. Специальные условия совместности

Все процессы переноса через межфазную границу, как правило, термодинамически необратимы. Эффекты неравновесности заметным образом проявляются в случае, когда параметры неравновесности достаточно велики. В качестве параметров неравновесности для задач испарения (конденсации) может рассматриваться число Маха потока (M). Для испарения жидких металлов неравновесность существенна уже при $M > 0,005$. В случае малых размеров системы или малых давлений следует учитывать число Кнудсена, а также особенности процессов конденсации и испарения с поверхности, так как функция распределения молекул вблизи поверхности становится разрывной. В результате появляются разрывы тангенциальной составляющей скорости (скачок скорости скольжения) и возникает скачок температуры и давления насыщения.

Таким образом, на поверхности раздела фаз требуется выставлять условия, учитывающие эффекты неравновесности. Данные условия и называют *специальными условиями совместности*.

Чаще всего используется *квазиравновесное приближение*, когда при переходе через межфазную границу отсутствуют скачки тангенциальной составляющей скорости и скачки температуры и давления. Таким образом, предполагается, что соприкасающиеся фазы находятся в локальном термодинамическом равновесии.

РАЗДЕЛ 2. ГИДРОСТАТИКА ГАЗОЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ

ЛЕКЦИЯ 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

3.1. Поверхностные явления

В данном курсе полагается, что граница раздела фаз есть геометрическая поверхность, но в реальности толщина переходного слоя между газом и жидкостью порядка нескольких межмолекулярных расстояний.

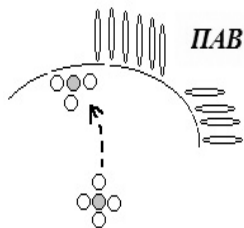


Рисунок 3.1.1. Разрыв межмолекулярных связей при выходе молекулы на поверхность

В приповерхностном слое молекулы обладают дополнительной энергией, так как для перевода молекулы из объема в приповерхностный слой требуется совершить работу, разорвав часть межмолекулярных связей, см. рис. 3.1.1.

Несмотря на то что переходный слой тонок, данный эффект нельзя игнорировать, так как для приращения поверхности раздела фаз требуется в таком случае совершение работы; системы, состоящие из одного и того же числа молекул, но обладающие разной поверхностью, имеют разную энтропию и пр. Таким образом, необходимо ввести феноменологические параметры, отражающие интегральные свойства межфазной поверхности.

3.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

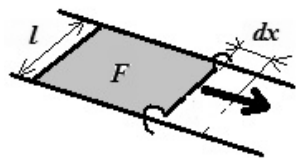
Любая термодинамическая система обладает набором термодинамических потенциалов, отражающих ее состояние. Таковыми являются, например, температура T ; энтропия S ; внутренняя энергия E , запасенная в системе; свободная энергия (потенциал Гельмгольца) $U = E - TS$ и др. Для всех аддитивных величин (например S , E , U) можно разделить вклад объемной и поверхностной составляющих. В таком случае говорят об поверхностной энтропии S_F , поверхностной энергии E_F и поверхностной свободной энергии U_F соответственно. Так как все эти величины также являются аддитивными, то имеет смысл рассматривать их удельные (то есть приходящиеся на единицу поверхности) значения: удельную энтропию $s_F = dS_F/dF$; удельную поверхностную энергию $e_F = dE_F/dF$; удельную свободную энергию $\sigma = dU_F/dF$. Величину удельной свободной энергии σ часто называют величиной *поверхностного натяжения*.

Следует отметить, что все поверхностные удельные величины являются суб-глобально локальными, так как определяются межмолекулярными взаимодействиями в

приповерхностном слое вещества, где гравитационные силы, а также внешние электрические и магнитные поля не играют существенной роли. С другой стороны, лишь одного молекулярного слоя поверхностно-активных веществ (ПАВ) достаточно, чтобы радикальным образом изменить все поверхностные свойства, см. рис. 3.1.1. Таким образом все поверхностные свойства чрезвычайно чувствительны к чистоте поверхности.

Приращение поверхности раздела фаз dF для системы, объем которой постоянен, требует определенной работы dA_F и добавления некоего количества тепла dQ_F . Данные величины связаны с изменением поверхностной энергии dE_F очевидным соотношением $dE_F = dA_F + dQ_F$. В свою очередь $dQ_F = T dS_F$. Для поверхностной свободной энергии в таком случае $dU_F = dA_F - S_F dT$.

Для большинства практических задач важен случай, когда изменение поверхности системы происходит изотермическим образом. В таком случае изменение свободной энергии поверхности связано с изменением площади этой поверхности очевидным соотношением $dU_F = \sigma dF = dA_F$.



Из данной записи следует, что для текучих сред величина удельной свободной энергии есть сила, действующая на единицу длины контактной линии. Иллюстрацией этому утверждению служит рис. 3.2.1, где изображен школьный опыт с проволочной рамкой, на которую натянута пленка исследуемой жидкости.

Рисунок 3.2.1. Проволочная рамка с одной подвижной стороной, на рамку натянута пленка исследуемой жидкости

Так как поверхностная энергия $U_F = \sigma F$, то, с одной стороны, формально, полный ее дифференциал

$$dU_F = \sigma dF + d\sigma F.$$

С другой стороны, по определению, $dU_F = dA_F - S_F dT$, причем $dA_F = \sigma dF$. Отсюда мы получаем полезное соотношение, связывающее поверхностную энтропию и величину поверхностного натяжения

$$S_F = -F \left(\frac{d\sigma}{dT} \right). \quad (3.2.1)$$

Производная в правой части (3.2.1) берется по фазовой кривой равновесия.

Так как энтропия – величина положительная по определению, $S_F > 0$, то для однокомпонентных веществ всегда

$$\left(\frac{d\sigma}{dT} \right) < 0. \quad (3.2.2)$$

Таким образом, с ростом температуры величина поверхностного натяжения падает. Когда температура среды стремится к критической температуре, разли-

чие между паром и жидкостью исчезает, исчезает и их граница. Следовательно, при $T \rightarrow T_{crit}$, $\sigma \rightarrow 0$.

Если для конкретного вещества при какой-то температуре отсутствуют табличные данные по поверхностному натяжению, то данную величину можно вычислить по ряду приближенных формул.

Например, для многих однокомпонентных жидкостей (вода, органические вещества, расплавы солей и жидкие металлы) можно с точностью до 10% пользоваться формулой (B. Widom, 1965)

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{crit}} \right)^n, n = 11/9. \quad (3.2.3)$$

Величину σ_0 определяют по известным экспериментальным данным для интересующего нас вещества.

Если экспериментальные данные по поверхностному натяжению для данного вещества отсутствуют вообще, то можно воспользоваться эмпирической формулой

$$\sigma = B \left(1 - \frac{T}{T_{crit}} \right) \left(\frac{\rho}{M} \right)^{2/3}. \quad (3.2.4)$$

Здесь константа $B = 2 \cdot 10^{-5}$ Дж, ρ – плотность исследуемого вещества, кг/м³, M – масса киломоля, кг.

Зная величину поверхностного натяжения и ее зависимость от температуры, мы можем определить поверхностную энергию E_F :

$$E_F = U_F + TS_F = F \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right). \quad (3.2.5)$$

Соответственно, теплота образования поверхности Q_F равна

$$Q_F = TS_F = -FT \frac{d\sigma}{dT}, q_F = -T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (3.2.6)$$

Характерные значения удельной свободной энергии для некоторых веществ приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1

Вещество	T^0 K	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²
He	4,2	0,09
	2,19	0,29
N ₂ (жидкий)	77,35 (норм. кипение)	8,3
Na	373	197

Так как вода является одним из наиболее распространенных веществ на Земле, ее поверхностные свойства приведены в отдельной таблице 3.2.2.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru