

Kapaliny *)

Vnitřní strukturou kapalin se podrobně zabývat nebudeme. Všimneme si jenom jejich některých významných rysů. Více nás budou zajímat jevy v povrchové vrstvě kapaliny.

Vnitřní struktura kapalin

Důležitým rozdílem proti plynům je to, že mezi molekulami kapaliny existují nezanedbatelné přitažlivé síly. Molekuly kapaliny mají ale dostatečně velkou kinetickou energii, než aby mohly vytvořit stabilní dalekodosahovou strukturu, jako např. látky krystalické. Kdybychom pořídili sadu momentek uspořádání molekul v kapalině, viděli bychom, že jsou zde určité náznaky snahy vytvořit jakousi strukturu. Bylo by ale vidět, že na jednotlivých momentkách se uspořádání molekul liší. Určitá pravidla v uspořádání molekul bychom pozorovali, ale těmito pravidly se řídí vždy pouze určité malé oblasti kapaliny. Mluví se o tzv.

krátkodosahovém uspořádání (uspořádání na krátkou vzdálenost). Z hlediska pohybu molekul na časové škále např. milisekund je kapalina spíše podobná plynu. Pohyb molekul kapaliny připomíná chaotický tepelný pohyb molekul plynu. Kinetická energie molekul kapaliny ale nestačí na to, aby se molekuly „rozlétly do prostoru“. Pokud bychom ale sledovali pohyb molekul kapaliny po velmi krátkou dobu ($\sim 10^{-9}$ s) byl by spíše podobný pohybu částic v pevné látce. Molekuly kapaliny totiž po takto krátkou dobu kmitají kolem dočasných rovnovážných poloh. Z hlediska mezimolekulárních sil a uspořádání na krátkou vzdálenost se kapaliny více blíží pevným látkám. Kapaliny také mají mnohem větší hustotu, než plyny a hustota kapalin se spíše blíží hustotě pevných látek.

Kapaliny a pevné látky jsou velmi špatně stlačitelné, plyny jsou naopak stlačitelné dobře. Model ideálního plynu předpokládá dokonalou stlačitelnost, model ideální kapaliny dokonalou nestlačitelnost. Látky kapalně se svými vlastnostmi začínají blížit pevným látkám, když se jejich teplota blíží bodu tuhnutí.

Krátkodosahové uspořádání kapalin

Molekuly kapalin vykonávají anharmonické tepelné kmity okolo dočasných poloh. Frekvence kmitů je zhruba 10^{12} Hz a dočasné rovnovážné polohy existují určitou krátkou dobu (říká se jí relaxační doba). Tato doba je různá u různých kapalin a exponenciálně klesá s rostoucí teplotou. U silně viskózních kapalin může být i několik hodin u jiných kapalin např. třeba jenom v řádu nanosekund.

Velmi zajímavé je krátkodosahové uspořádání molekul vody. Led má molekuly perfektně uspořádané, je to krystalická látka. Když led taje, zachovává si voda toto uspořádání a „pamatuje si ho“ až do teploty zhruba $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Molekuly v ledu jsou od sebe vzdáleny více než ve vodě (led má proto menší hustotu než voda). Toto platí až do zmíněných $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ a lze tím vysvětlit tzv. anomálii vody. Mezi $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ se „krystalická struktura“ vody postupně narušuje a při $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ se zcela rozpadá. Vzdálenosti mezi molekulami jsou při $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ nejmenší, hustota vody je tedy největší. Při dalším zahřívání vody je uspořádání molekul stále více chaotické a průměrná vzdálenost mezi molekulami vody roste (hustota se zmenšuje). Krátkodosahová struktura vody existuje i při vyšších teplotách. Molekuly se uspořádávají tak, že každá molekula má čtyři nejbližší sousedy, kteří leží ve vrcholech tetraedru, centrální molekula leží v těžišti tohoto tetraedru. Toto uspořádání, které je typické pro led, si molekuly vody „pamatují“ i při teplotách desítek $^{\circ}\text{C}$.

Transportní děje v kapalinách

Modely transportních dějů v kapalinách jsou složitější než v plynech. Nebudeme se jimi zabývat, pouze si naznačíme jejich základní rysy.

Difúze

Mechanismus je podobný, jako v plynech, difúze v kapalinách je ale značně pomalejší. Součinitele difúze pro kapaliny jsou tedy zřetelně menší než u plynů.

Pro zajímavost:

difúze vodík → kyslík... $D = 0,78 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (při 0 °C)

difúze dusík → kyslík... $D = 0,18 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (při 0 °C)

difúze glycerín → voda... $D = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (při 18 °C)

difúze NaCl → voda... $D = 12,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (při 18 °C)

zlato → olovo $D = 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (při 18 °C)

Difúzní vyrovnávání koncentrace v kapalinách je velmi zdlouhavé.

Pro difúzní koeficient v kapalinách platí:

$$D = \frac{1}{6} \langle \ell \rangle \langle v \rangle,$$

což je formálně dosti podobné plynům, $\langle v \rangle$ je střední rychlost pohybu molekuly z jedné rovnovážné polohy do druhé a $\langle \ell \rangle$ je střední hodnota vzdálenosti mezi okamžitými rovnovážnými polohami difundujících molekul.

S rostoucí teplotou roste D rychleji než u plynů. Je to způsobeno zmenšováním relaxační doby a růstem střední vzdálenosti mezi molekulami.

Vnitřní tření

Mechanismus je odlišný od plynů. Molekuly kapaliny kmitající kolem okamžitých rovnovážných poloh jsou strhávány přitažlivými silami molekul v pohybujících se vrstvách kapaliny. Dynamická viskozita kapalin ($\eta \sim 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) je o dva řády větší než dynamická viskozita plynů ($\eta \sim 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

Teplotní závislost viskozity kapalin je dána vztahem:

$$\eta \sim e^{\frac{w}{k_B T}},$$

kde w je aktivační energie, kterou je třeba dodat molekule, aby mohla „přeskočit“ ze své okamžité rovnovážné polohy do polohy sousední ($w \sim 10^{-20} \text{ J}$).

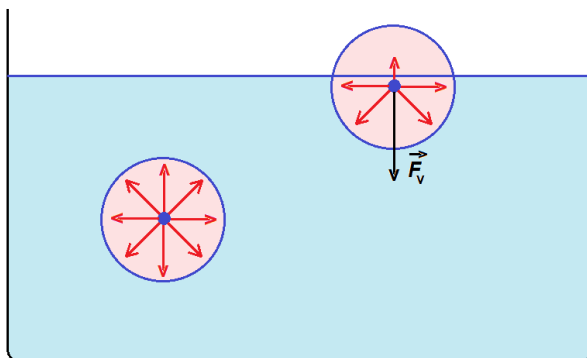
Z tohoto vztahu je vidět, že pokles viskozity s teplotou je velmi rychlý. Např. glycerín při zahřátí z 0 °C na 100 °C změní dynamickou viskozitu z 12,1 na 0,012 Pa·s.

Tepelná vodivost

Mechanismus je značně odlišný od plynů a více se blíží mechanismu vedení tepla v pevných látkách. Velmi zjednodušeně si můžeme představit, že molekuly kapaliny v teplejší vrstvě kmitají s větší amplitudou, ve studenější vrstvě s amplitudou menší. Vlivem mezimolekulárních sil dochází k předávání energie kmitů. Tepelná vodivost kapalin je malá (desetiny $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Mnohem účinnějším mechanismem přenosu tepla v kapalinách je konvekce (proudění).

Povrchové jevy v kapalinách

Mezi molekulami v kapalině působí přitažlivé síly. Jejich dosah je ale krátký a se vzdáleností rychle klesají. Když vezmeme jako příklad vodu, je v ní každá molekula obklopena pomyslnou kulovou vrstvou o poloměru přibližně 10^{-9} m, kterou můžeme nazvat sférou molekulárního působení. Budeme sledovat jednu molekulu obklopenou touto sférou. Např. molekulu na obrázku 1 vlevo. Pokud se ve sféře vyskytne jiná molekula vody, sledovaná molekula pocítí přitažlivou sílu, kterou na ni molekula působí (a naopak). S molekulami mimo sféru sledovaná molekula neinteraguje. Pokud je celá sféra zanořena v kapalině, působí na molekulu přitažlivé síly ze všech stran stejně a výsledná síla, která na ni působí je nulová.



Obr. 1. Sféry molekulárního působení a síly působící na molekulu v jejich středu.

Molekula, která je těsně u hladiny zasahuje sférou molekulárního působení nad hladinu. Tam je ale mnohem méně molekul, a proto je síla působící na molekulu směrem nahoru menší. Výslednice sil od všech molekul působí směrem dolů (do kapaliny). Tato situace je znázorněna na obrázku 1 vpravo.

Všechny molekuly, které jsou v tenké slupce u hladiny jsou vtahovány dovnitř kapaliny. Vrstvička vody u hladiny (o tloušťce ~ 1 nm) stlačuje díky tomu vodu pod sebou. Kdybychom sílu, která působí na vrstvičku vody u hladiny vydělili plochou hladiny, získali bychom tlak, kterému říkáme kohézní (nebo také molekulární) tlak. U vody dosahuje tento tlak hodnoty $p_m = 2,03 \cdot 10^9$ Pa. To je nepředstavitelně velký tlak, je 20 000 x větší než normální atmosférický tlak. Tímto molekulárním tlakem je kapalina natolik stlačena, že další stačení běžnými vnějšími silami je zcela zanedbatelné. Abychom např. vodu viditelně stlačili museli bychom vyvinout tlak srovnatelný s tlakem molekulárním, a to je velmi těžko proveditelné.

Molekuly v povrchové vrstvě jsou tedy v silovém poli a lze jim připsat určitou potenciální energii (jsou to síly jsou elektrického původu, což znamená, že jsou konzervativní). Této energii říkáme **povrchová energie**. Povrchovou energii E_s jednotkové plochy hladiny kapaliny nazýváme **povrchovým napětím**, které značíme σ :

$$\sigma = \frac{E_s}{S}. \quad (1)$$

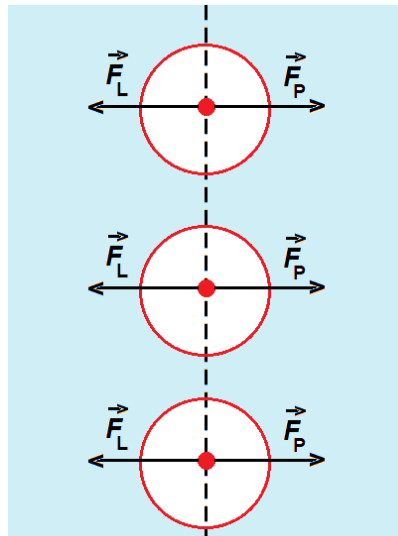
Takto definované povrchové napětí má jednotku J/m^2 .

Představme si teď hladinu při pohledu shora (obr. 2). Je zde naznačena čárkovaná linie, na které leží molekuly obklopené sférami molekulárního působení. Molekuly v levé části sféry působí na molekulu ležící na linii výslednou silou \vec{F}_L , molekuly v pravé části sféry silou \vec{F}_P . Každá podobně zvolená část hladiny (linie hladiny) je tedy ve stavu napjatosti. Okolní hladina na ni působí silami doprava a doleva. Síly jsou stejně veliké, výslednice je nulová, ale

napětí v hladině díky nim je. Těmto silám říkáme **síly povrchového napětí**, popř. povrchové síly. Působí vždy v tečném směru k hladině. Pomocí povrchových sil můžeme definovat povrchové napětí trochu jiným způsobem než prve. Povrchové napětí představuje povrchovou sílu působící na jednotkovou délku prve definované linie. Do úvahy přitom bereme jenom povrchové síly působící na jednu stranu kolmo k linii:

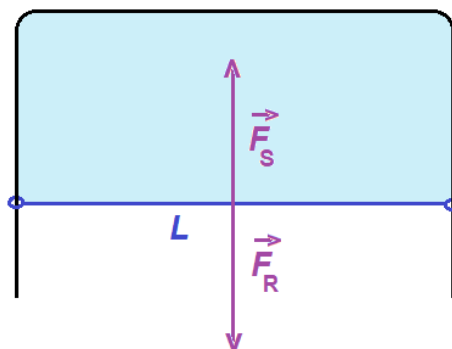
$$\sigma = \frac{F_S}{l}, \quad (2)$$

kde F_S je velikost povrchové síly, l je délka linie, na kterou síla (kolmo a tečně k hladině) působí. V tomto případě je jednotkou povrchového napětí N/m.



Obr. 2. K výkladu vzniku stavu napjatosti v povrchové vrstvě.

Povrchová síla se často demonstruje pokusem načrtnutým na obr. 3. Drátěný rámeček je opatřen pohyblivou příčkou z tenkého drátku jejíž délka je L . Rámeček namočíme do mýdlové vody a po jeho vytažení v něm zůstane mýdlová blána. Když za příčku opatrně taháme rukou (silou F_R), cítíme, že na příčku z druhé strany působí povrchová síla F_S .



Obr. 4. Náčrt experimentu s drátěným rámečkem a mýdlovou blánou.

Aby se napjatá blána udržela v rámečku v rovnováze, musíme na ni působit silou F_R , která je kolmá na příčku a tečná k povrchu kapaliny v rámečku. Tato síla bude stejně velká jako

povrchová síla F_S , kterou na příčku působí mýdlová blána. Blána je dvojitá, má dva povrchy. Horní i dolní povrch blány tedy táhne příčku v celkové délce $2L$. Platí vztah:

$$\sigma = \frac{F_S}{2L}.$$

Abychom posunuli pohyblivou příčku o dráhu dx , musíme proti povrchové síle vykonat práci, pro kterou platí (s využitím předchozího vztahu):

$$dW = F_S dx = 2\sigma L dx.$$

Touto prací se zvětší obě povrchové plochy blány o dS a zároveň vzroste povrchová energie blány o dE_S . Protože blána má dva povrchy, zvětší se její povrchová plocha o $dS = 2L dx$.

Pro povrchové napětí můžeme pomocí předchozí rovnice napsat:

$$\sigma = \frac{dW}{2L dx} = \frac{dW}{dS} = \frac{dE_S}{dS}.$$

Tento vztah je formálně shodný s (1). Povrchové napětí tedy vyjadřuje plošnou hustotu povrchové energie.

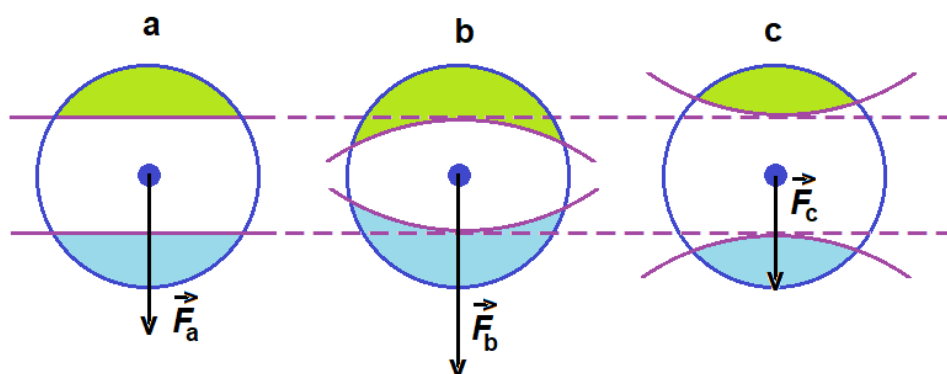
Pro vodu o teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ je povrchové napětí $\sigma = 0,07275\text{ N/m}$, pro rtuť o téže teplotě $0,472\text{ N/m}$. S rostoucí teplotou povrchové napětí klesá a je rovné nule při kritické teplotě, při které zaniká rozdíl mezi kapalinou a její nasycenou parou.

Síly povrchového napětí pomáhají udržet na hladině drobná tělíska o větší hustotě, než má kapalina (nehraje tam ale roli pouze povrchové napětí), díky povrchovému napětí jsou kapky kulaté (kapka se snaží mít co nejmenší povrch, aby byla její povrchová energie nejmenší) apod. Povrchové napětí a povrchové síly jsou příčinou mnoha jiných zajímavých jevů.

Kapilární tlak

Zajímavým projevem vlastností povrchové vrstvy kapaliny je vznik kapilárního tlaku pod zakřiveným povrchem kapaliny.

Podívejme se nejprve na síly, které působí na molekuly v povrchové vrstvě v případě, že je tato vrstva rovinná, nebo zakřivená.



Obr. 5. Síly působící na molekulu v povrchové vrstvě.

Na obrázku 5 je molekula (modrý kroužek) v povrchové vrstvě kapaliny. Kolem molekuly je naznačena sféra molekulárního působení. Plná fialová čára v horní části obrázku naznačuje tvar hladiny (čárkovaná horní fialová čára ukazuje, kudy by šla hladina, kdyby v případech b, c nebyla hladina zakřivená). Zeleně je naznačena část sféry nad hladinou (v té nejsou téměř žádné, nebo vůbec žádné molekuly). Modře je naznačena část sféry, kde molekuly kapaliny jsou, silové působení těchto molekul na molekulu uprostřed sféry ale není vykompenzováno působením molekul nad hladinou, protože ty tam nejsou. Bílá oblast je „silově kompenzovaná“ oblastí sféry molekulárního působení. Ke každé molekule v bílé zóně se najde molekula v symetrické poloze vůči středové molekule. Působení přitažlivých sil takových dvou molekul na středovou molekulu se vzájemně kompenzuje. Rozdíl sil, kterými na středovou molekulu působí molekuly z modré a zelené oblasti je výslednou silou, kterou je molekula „vtahována do kapaliny“. Součet těchto výsledných sil působících na molekuly v povrchové vrstvě způsobuje tlak pod povrchovou vrstvou (kohézní tlak). Je vidět, že pokud je hladina vypuklá (konvexní) je tlak větší než u rovinné hladiny a v případě hladiny vyduté (konkávni) je tlak menší.

Dá se tedy očekávat, že když je tlak pod vypuklým povrchem větší než pod povrchem rovinným, bude v kapiláře s vypuklým vrchlíkem kapalina vlivem většího tlaku zatlačena pod okolní „rovnou hladinu“ a naopak v kapiláře s vydutým zakončením sloupce kapaliny, tento sloupec vystoupí nad okolní vodorovnou kapalinu.

Přídavný tlak pod prohnutou hladinou v porovnání s hladinou rovinnou nazýváme **kapilárním tlakem**. Protože pod konkávním povrchem je tlak menší než pod povrchem rovinným, považujeme zde kapilární tlak za záporný, pod konvexním povrchem je kapilární tlak kladný.

Pojďme najít vztah pro kapilární tlak. Přestavme si kulovou kapku o poloměru r . Povrchové síly budou zmenšovat povrch kapky o dS , vykonají práci dW a tím se zmenší povrchová energie o

$$dE_S = \sigma dS.$$

Tutéž práci vykoná „síla tlaku“ p_k :

$$dW = p_k dV.$$

Porovnáním získáme vztah:

$$\sigma dS = p_k dV. \quad (3)$$

Povrch kulové kapky je $S = 4\pi r^2$, objem kapky $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Diferencováním získáme:

$$dS = 8\pi r dr$$

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

a po dosazení do (3):

$$\sigma \cdot 8\pi r dr = p_k \cdot 4\pi r^2 dr.$$

Odsud pro kapilární tlak plyne:

$$p_k = \frac{2\sigma}{r}. \quad (4)$$

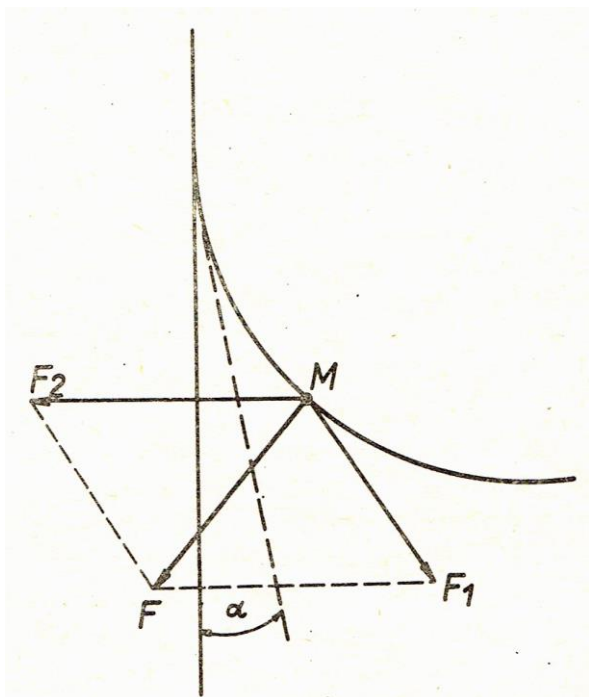
Je tedy vidět, že kapilární tlak je přímo úměrný povrchovému napětí dané kapaliny a nepřímo úměrný poloměru křivosti povrchové vrstvy.

Vlastnosti povrchové vrstvy kapaliny u stěny nádoby

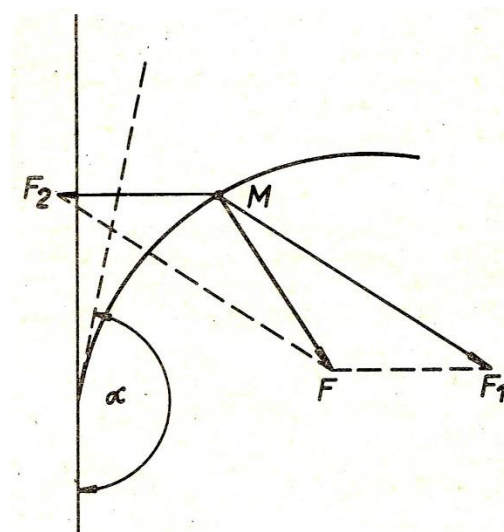
a) smáčení stěny nádoby

V blízkosti stěn nádoby se kromě sil mezi molekulami kapaliny objevují také síly, kterými na sebe působí molekuly kapaliny a molekuly (popř. atomy, ionty) stěny. Podle druhu kapaliny a pevné látky, která stěnu tvoří, mají tyto síly různý charakter.

V rovnovážném stavu zaujímá povrchová vrstva kapaliny (hladina) tvar, který se řídí tím, že je v každém místě kolmý na výslednici sil, které v tomto místě na hladinu působí.



Obr. 6a. Smáčení stěny kapalinou.



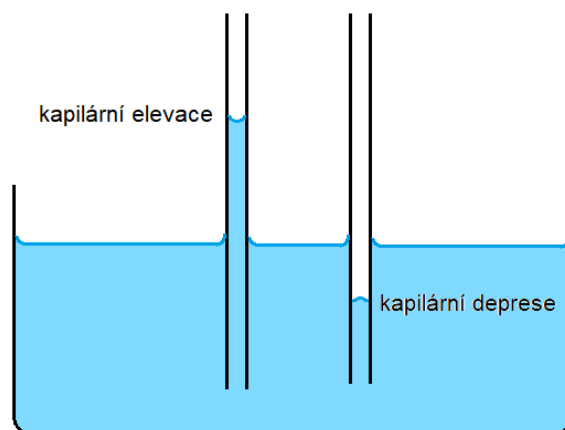
Obr. 6b. Nesmáčení stěny kapalinou.

(Bakule R., Brož J.: *Molekulová fyzika*. Univerzita Karlova, Praha 1989.)

Na obrázcích 6a a 6b je znázorněna „silová bilance“ v blízkosti rozhraní stěna-kapalina. M označuje molekulu v povrchové vrstvě kapaliny. F_1 je výslednice sil, kterými na molekulu působí okolní molekuly kapaliny, F_2 je výslednice sil, kterými na molekulu působí částice stěny nádoby. F je výslednice všech sil, které na molekulu působí. Tato výslednice určuje sklon hladiny v daném místě (hladina je k výslednici sil kolmá). Úhel α je tzv. krajní úhel. Pro kapaliny smáčeující stěnu je $\alpha < \pi/2$, je-li $\alpha = 0$ jde o případ dokonalého smáčení (např. čistá voda-čisté sklo). V případech, kdy $\alpha > \pi/2$, jde o nesmáčení stěny kapalinou. Je-li $\alpha = \pi$, mluvíme o dokonale nesmáčeující kapalině (příkladem je rtuť a sklo, samozřejmě čisté sklo a čistá rtuť).

Kapalina v kapiláře

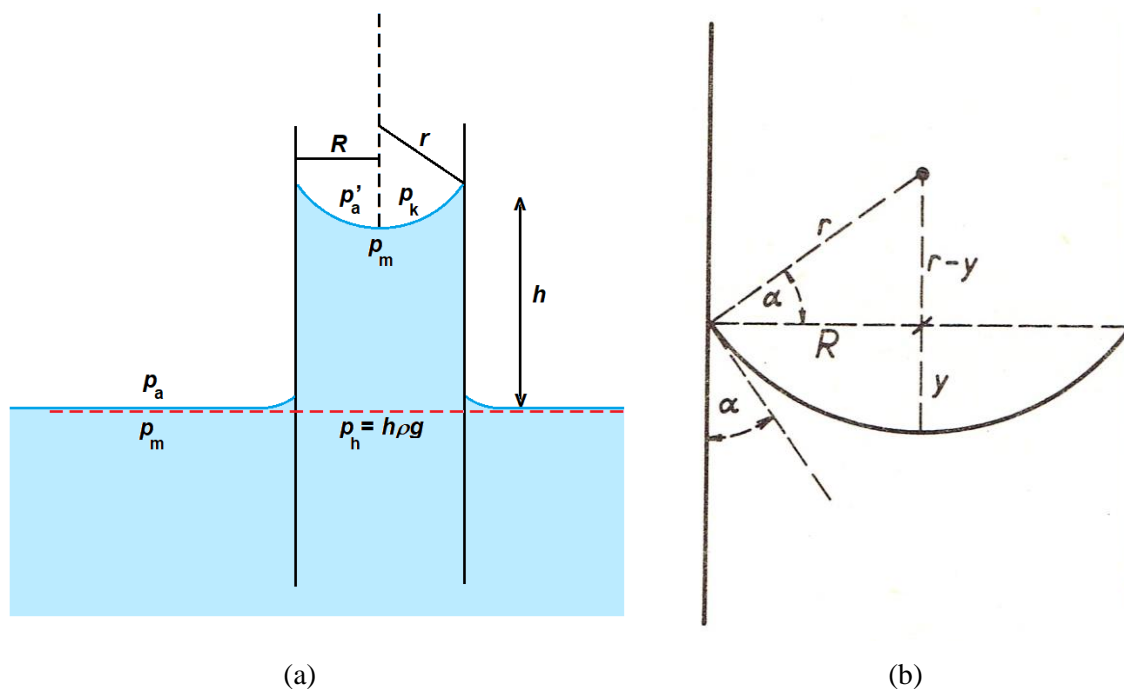
Zajímavý jev nastává, když do kapaliny částečně ponoříme tenkou trubičku, tzv. kapiláru. V případě, že kapalina smáčí stěny kapiláry, dojde k tzv. kapilární elevaci – kapalina v kapiláře stoupne nad okolní hladinu, povrchová vrstva v kapiláře má tvar dutého menisku. Když kapalina kapiláru nesmáčí, dojde k jejímu poklesu (kapilární deprese). V tomto případě je sloupec kapaliny zakončen kulovým vrchlíkem (obr. 7).



Obr. 7. Kapalina v kapilárách.

Pokud by měl nastat případ, jako na obrázku 7, musely by samozřejmě být kapiláry z takových materiálů, aby v případě vlevo kapalina kapiláru smáčela a vlevo nesmáčela.

Určíme výšku, do které kapalina v kapiláře vystoupí (pro pokles jsou úvahy analogické).



Obr. 8. Náčrty k výpočtu kapilární elevace.

Na obr. 8 (a) je naznačena vodorovná rovina jdoucí kapalinou (červená přerušovaná čára – stopa této roviny). Aby byly zachovány podmínky rovnováhy, musí být všude v této rovině stejný tlak (kdyby ne, voda by začala proudit – my ale řešíme hydrostatický případ klidné kapaliny). Provedeme rozbor tlakové situace vedle kapiláry a uvnitř ní (v prve zmíněné rovině). Mimo kapiláru je nad hladinou atmosférický tlak p_a a těsně pod hladinou tlak molekulární p_m . Nad kapalinou v kapiláře je nepatrně menší atmosférický tlak p'_a . Rozdíl atmosférických tlaků na výšce h , do které kapalina stoupne, je ale zanedbatelný, budeme tedy i nad kapalinou v kapiláře uvažovat tlak p_a . Uvnitř kapiláry je v úrovni červené čárkované roviny tlak hydrostatický p_h , a přenáší se sem tlak atmosférický nad kapalinou p_a , molekulární tlak p_m z povrchové vrstvy kapaliny v kapiláře a kapilární tlak p_k z povrchové zakřivené vrstvy. Jak víme z dřívější úvahy, kapilární tlak v případě konkávního menisku je záporný. Poloměr kapiláry je označen R a poloměr menisku povrchové vrstvy kapaliny v kapiláře je r . Provedenou tlakovou bilanci nyní zapíšeme rovnicí:

$$p_a + p_m = h\rho g + p_a + p_m - p_k,$$

přičemž vlevo je výsledný tlak těsně pod hladinou mimo kapiláru a vpravo tlak ve stejné rovině, ale uvnitř kapiláry.

Snadnou úpravou získáme:

$$h\rho g + p_k = 0.$$

Za kapilární tlak dosadíme výraz ze vztahu (4) a napíšeme rovnici pro kapilární elevaci h :

$$h\rho g + \frac{2\sigma}{r} = 0$$

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}.$$

Experimentální určení poloměru menisku r může být problematické, snadnější bývá určení krajního úhlu α . Z obrázku 8(b) je zřejmé, že platí vztah:

$$r = \frac{R}{\cos \alpha}.$$

Vztah pro kapilární elevaci tedy ještě přepíšeme za pomoci hodnot, které se snáze měří na tvar:

$$h = \frac{2\sigma \cos \alpha}{R\rho g}.$$

Pro jistotu ještě význam použitého značení:

σ - povrchové napětí,

α - krajní úhel,

R - vnitřní poloměr kapiláry,

ρ - hustota kapaliny.

Vztah pro kapilární depresi je možné najít analogickým postupem. Vyjde zcela stejná rovnice jako pro kapilární elevaci.

**¹) Tento text vznikl v rámci opatření na podporu studijních programů specificky zaměřených na přípravu učitelů s deficitními aprobacemi na nepedagogických fakultách veřejných vysokých škol (2021).*