

Поверхностные явления

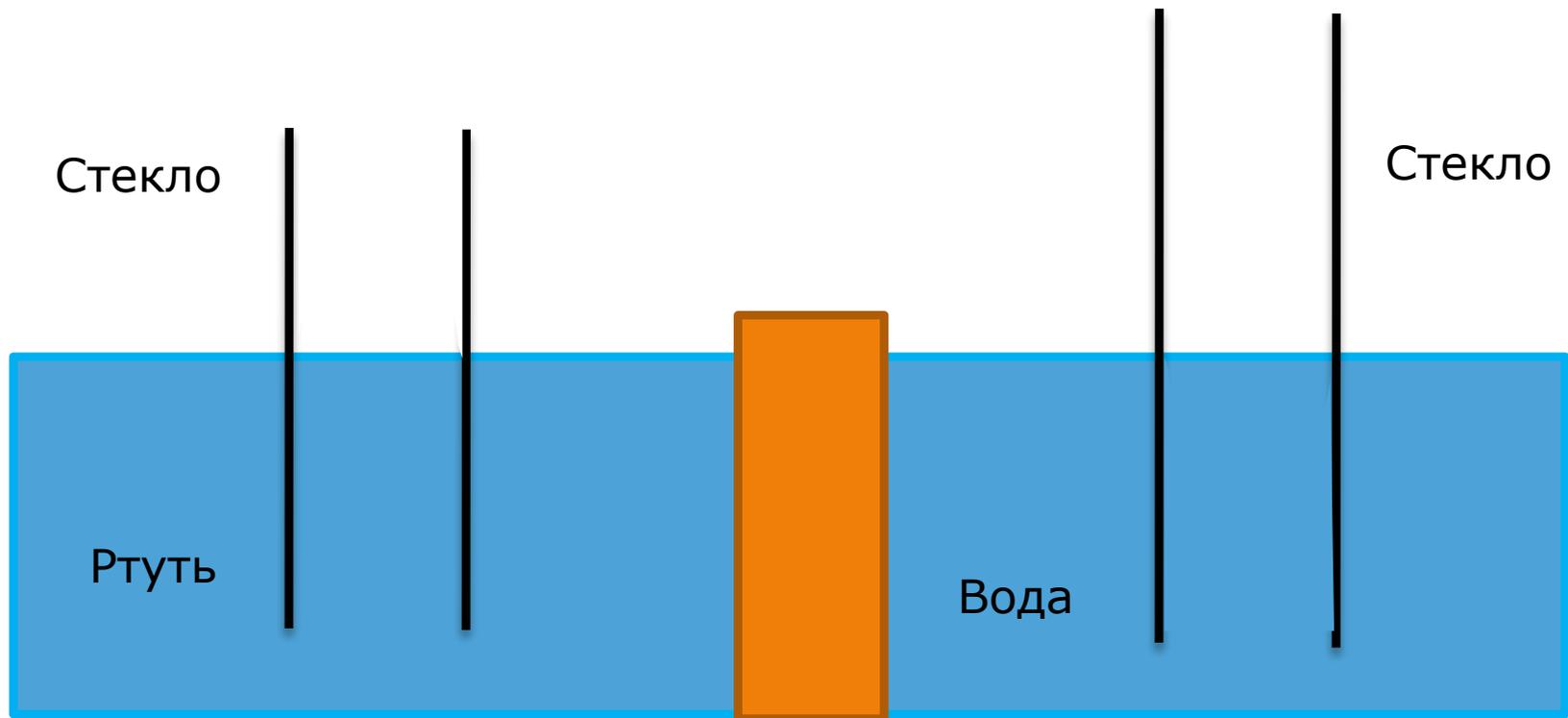
§ 3. Капиллярность и капиллярные явления

от лат. *capillaris* – волосяной

К. я. впервые были исследованы Леонардо да Винчи (1561).

КАПИЛЛЯРНОСТЬ

капиллярный эффект — физ. явление, заключающееся в способности жидкостей изменять уровень в узких трубках, каналах и порах.



**КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ – СОВОКУПНОСТЬ ЯВЛЕНИЙ,
ОБУСЛОВЛЕННЫХ ДЕЙСТВИЕМ МЕЖФАЗНОГО
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ СРЕД.**

На искривлённых жидких пов-стях пов-ное натяжение (уд. своб. пов-ная энергия) σ , вызывает возникновение **добавочного давления**, направленного в сторону фазы, по отношению к к-рой пов-сть **вогнута**.

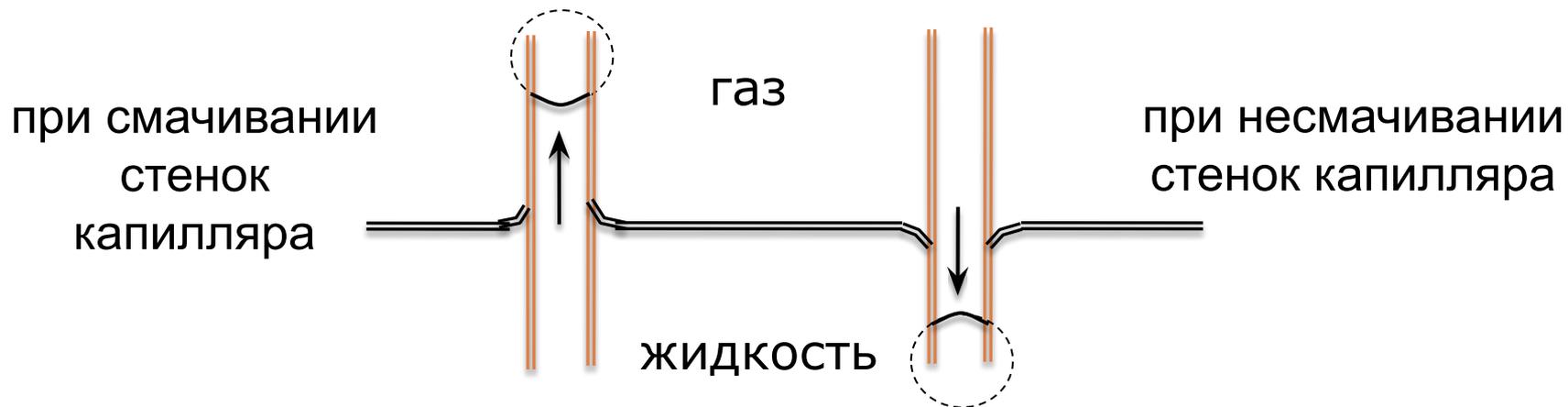


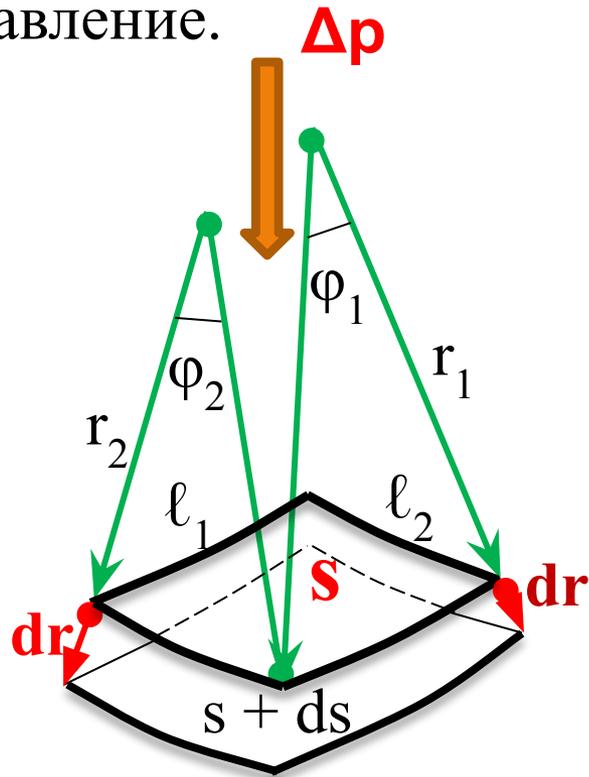
Рис. 9. Явление капиллярности.

Изменение **формы** и **уровня** жидкости в капилляре

РАЗНОСТЬ ДАВЛЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПО ОБЕ СТОРОНЫ ИСКРИВЛЁННОЙ ПОВ-СТИ ЖИДКОСТИ, – ЭТО КАПИЛЛЯРНОЕ (ИЛИ ЛАПЛАСОВО) ДАВЛЕНИЕ.

Уравнение Лапласа (1806 г.)

Капиллярное (лапласово) давление.



r_1 и r_2 – радиусы кривизны пов-сти

Работа растяжения dW равна произведению силы на путь:

$$dW = \Delta p \cdot s \cdot dr.$$

Она же dW равна произведению пов-ного натяжения σ на прирост пов-сти ds : $dW = \sigma \cdot ds$.

$$\sigma ds = \Delta p \cdot s \cdot dr = r_1 \varphi_1 \cdot r_2 \varphi_2 \Delta p dr$$

для несферич.

пов-сти ($r_1 \neq r_2$):

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

для сферической

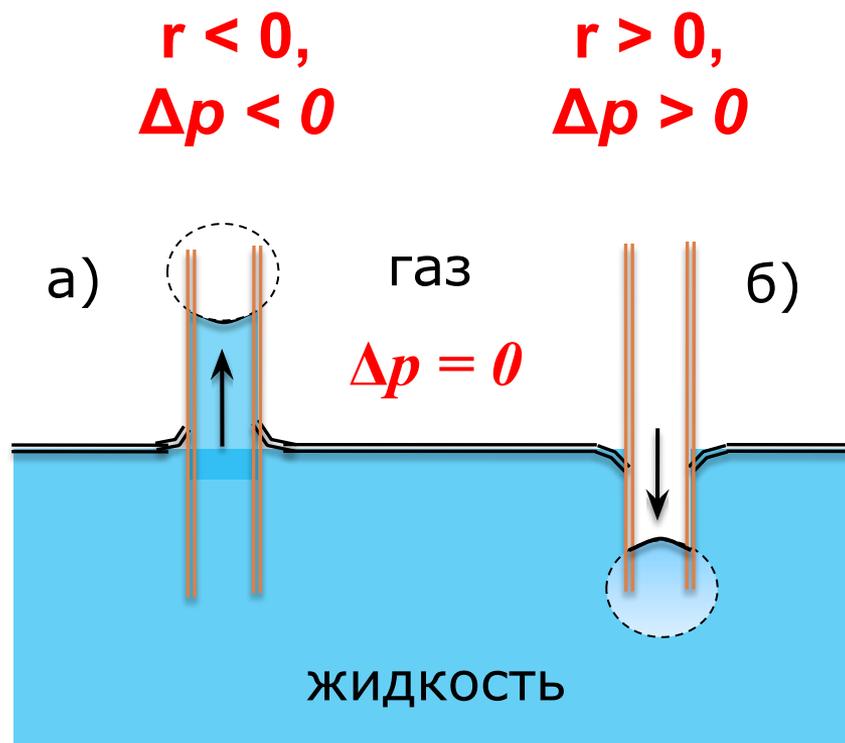
пов-сти ($r_1 = r_2$):

$$\Delta p = 2\sigma/r$$

Δp зависит от кривизны пов-сти r и поверхностного натяжения σ .

Капиллярное давление – причина ряда важнейших капиллярных явлений.

При смачивании обр-ся **вогнутый** мениск и **отрицательное** капиллярное давление, компенсируется **подъёмом** жидкости в капилляре или всасыванием.



При несмачивании обр-ся **выпуклый** мениск и **положительное** капиллярное давление компенсируется **опусканием** жидкости в капилляре.

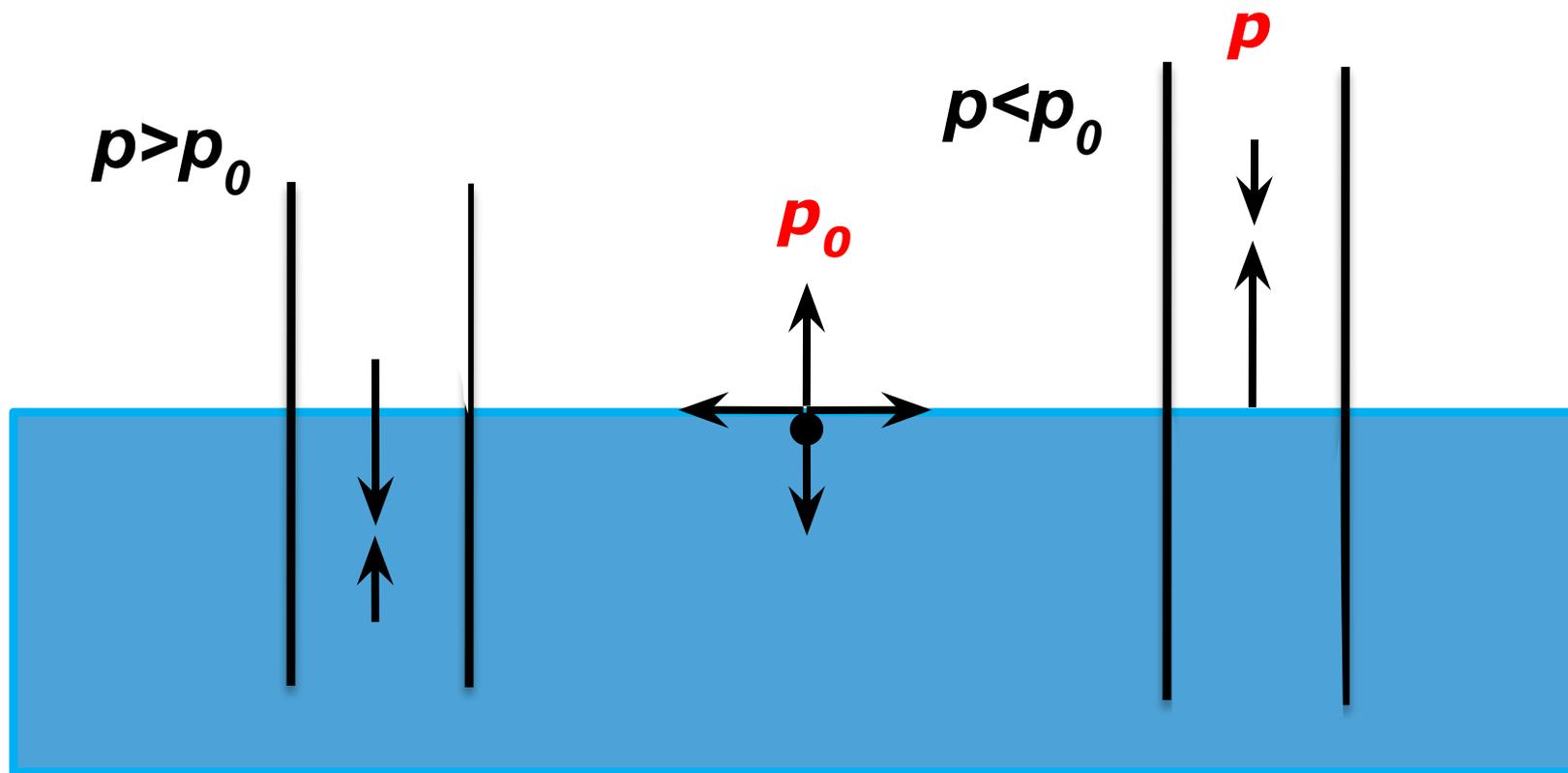
рис. 9. Явление капиллярности.

Изменение формы и уровня жидкости в капилляре:

- а) смачивание стенок капилляра: **поднятие и всасывание**;
- б) несмачивание: **опускание и выталкивание** жидкостей

Капиллярное давление в зав-сти от **формы** пов-сти жидкости влияет на **давление насыщенного пара** (p).

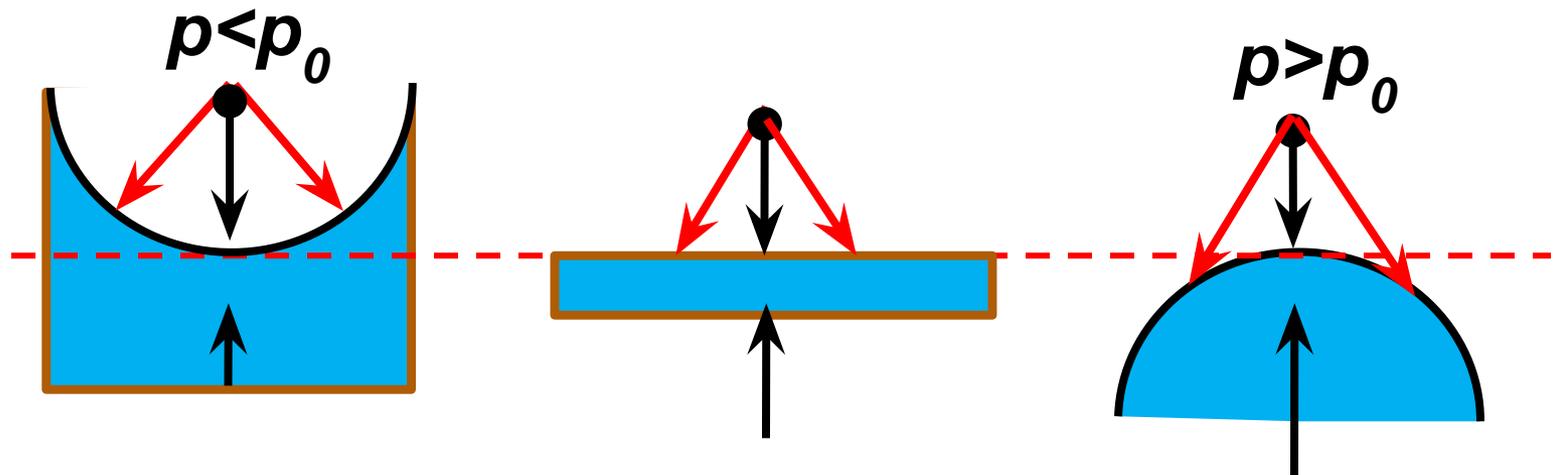
$$P_{(r>0)} > P_{0(r=\infty)} > P_{(r<0)}$$



уравнение Кельвина (Томсона)

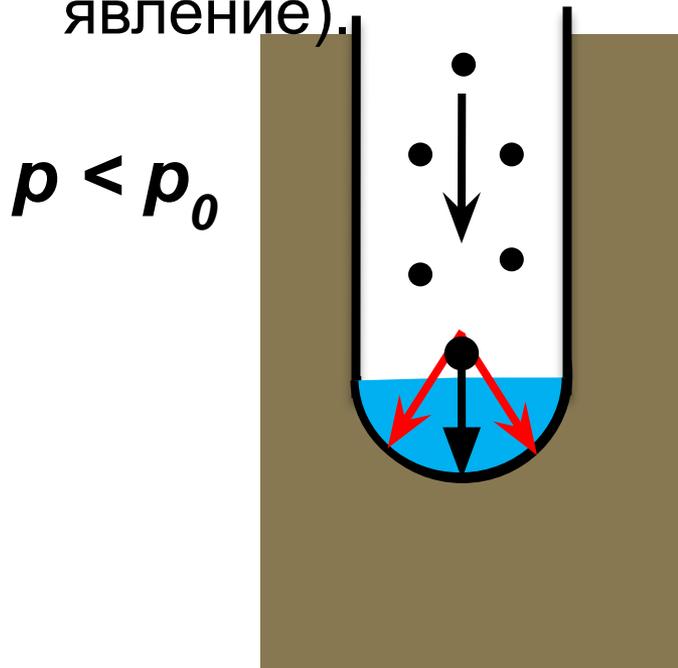
$$\ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad r = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)}$$

Ур-ние Кельвина (Томсона), как и ур-ние Лапласа, явл-ся основным ур-нием в физике и химии пов-ных явлений.



Следствия из анализа ур-ния:

1. Более низкое давление насыщ. пара над вогнутой пов-стью кроме **изменение уровня мениска жидкости в капилляре** явл-ся причиной **капиллярной конденсации** (тоже капиллярное явление).

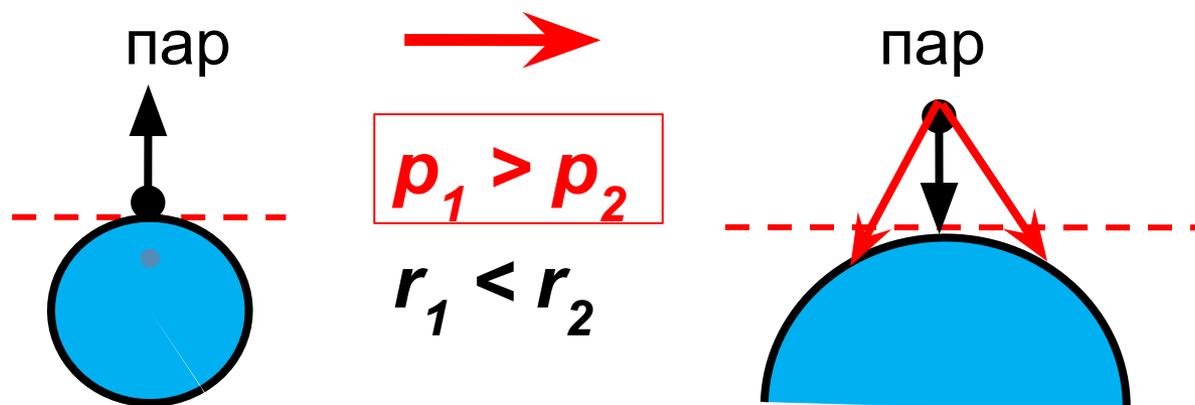


$$P(r>0) > P_{0(r=\infty)} > P(r<0)$$

капиллярная конденсация

2. **Изотермическая перегонка (переконденсация).**

Чем **меньше** капля, тем больше давление её насыщенного пара и тем **менее устойчиво** её состояние. При наличии капель различных размеров (полидисперсная система) давление насыщ. пара над ними различно. Поэтому мелкие капли, обладая бóльшим давлением пара, испаряются; а из пара могут конденсироваться на пов-сти более крупных частиц и на плоской поверхности. Любая полидисп. система ТД неравновесна и неустойчива.



**изотермическая перегонка
(переконденсация)**

3. Для дисперсных систем: твёрдая фаза – раствор, получено схожее уравнение (В. Оствальд, Г. Фрейндлих):

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad \text{или} \quad r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln c/c_0} \quad (25)$$

где c_0 – концентрация насыщенного раствора (растворимость) вещества,
 c – концентрация в-ва в р-ре, равновесном с кристалликами размера r .

Ур-ние Осв.-Фр. показывает, что *при растворении высокодисперсного в-ва можно получить р-р с конц-цией **выше** обычной растворимости.*

Мерой растворимости тв. в-в явл-ся конц-ция насыщенного р-ра.

В - во	r, мкм	Р-мость, ммоль/л	$\sigma_{\text{т-ж}}$ Дж/м ²
BaSO ₄	2	15,3	1250·10 ⁻³
	0,3	18,2	

Хотя поверхность кристаллов – это **совокупность** плоских граней, но поверхностные молекулы также несут избыточную энергию.

Т.д. неравновесность таких систем вызывает **перекристаллизацию** вещества – рост крупных кристаллов в пересыщенном растворе за счёт растворения мелких (выращивание кристаллов).

4. Повышение давления насыщенного пара над высокодисперсными частицами по сравнению с более крупными частицами вызывает и некоторое ***понижение температуры их плавления.***

Например, уменьшение размера частиц салола до 8 мкм понижает его температуру плавления от 42 до 38°C. Такие данные позволяют также составить представление о возможных значениях поверхностной энергии твёрдых тел.

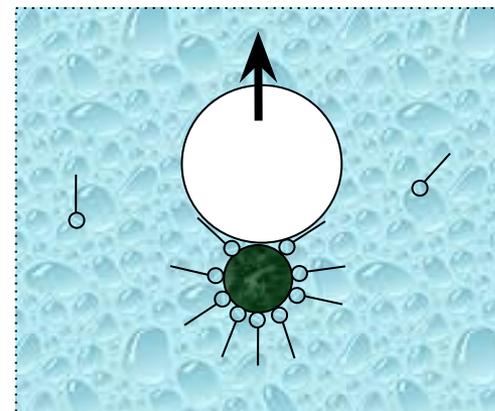
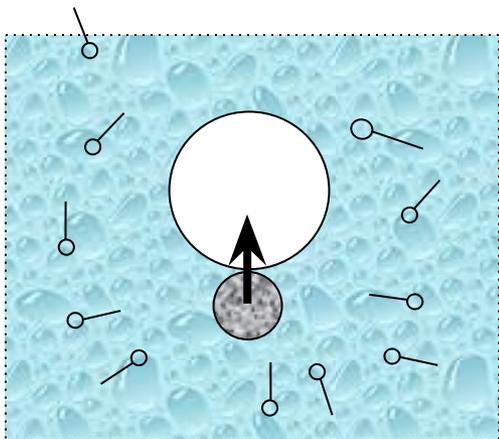
	г, нм	Т, К	ΔТ
Серебро Ag (расчёт)	20	593	640
	30	800	433
	50	973	260
	100	1110	123
	∞	1235	0

С этими явлениями связано также возникновение значительных **пересыщений** при образовании новой фазы. Вначале образуются т.н. зародыши. Давление пара над ними (или концентрация пара) заметно выше давления насыщенного пара (концентрации насыщенного пара). Т.е., для образования мелких зародышей необходимо накопление избыточной энергии, т.е. создание пересыщенных состояний (пересыщенный пар при конденсации, пересыщенный раствор при кристаллизации и т. д.), что сильно **тормозит образование новой фазы**.

В тонкопористых телах с высокими значениями капиллярного давления Δp капил. явления в значительной мере определяют прочность, усадку, проницаемость и др. св-ва различных материалов, в том числе и строительных.

К числу капил. явлений, имеющих важное практ. значение, относятся также явления **смачивания** и **флотации** (прилипания малых тяжёлых частиц к пузырькам газа в жидкой среде вследствие неполного смачивания).

флотация



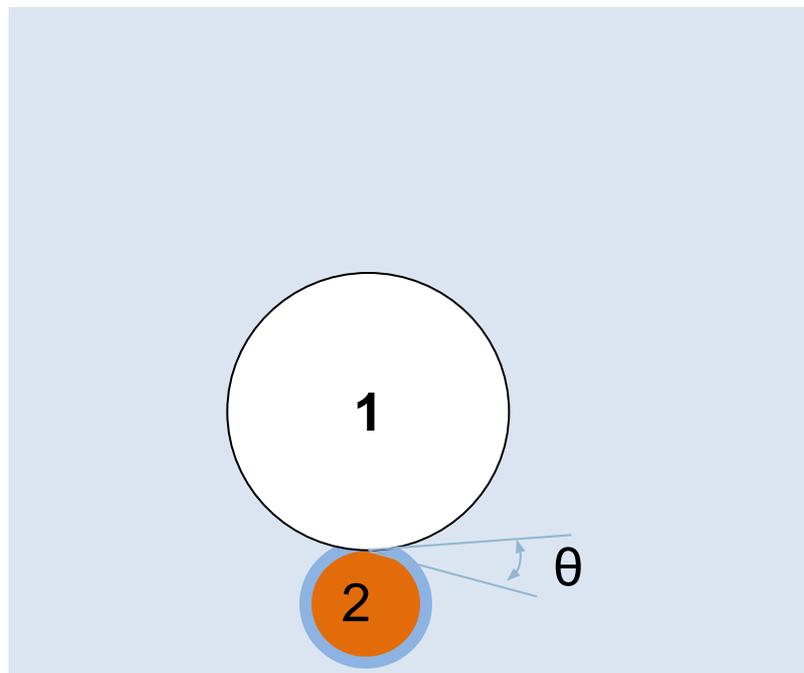


Схема элементарного акта флотации:
1 - пузырек газа; 2 - твердая частица.

Равновесие фаз при плоской и искривлённой поверхности раздела.

Для больших масс жидкости и большой площади свободной поверхности она практически плоская.

В отсутствие силы тяжести поверхность жидкости искривлена всегда. Под воздействием поверхностного натяжения жидкость стремится принять форму шара, т.е. занять объём с **миним. пов-стью** $P_{(r<0)} < P_{0(r=\infty)} < P_{(r>0)}$

Искривление пов-сти жидкости может происходить также в рез-те её взаимодействия с пов-стью др. жидкости или тв.тела. Причиной искривления пов-сти явл-ся стремление к установлению равновесия в новых условиях. При этом существенно наличие или отсутствие **смачивания** жидкостью этой поверхности. Особенности условий равновесия на искривлённых пов-стях лежат в основе т.н. *капиллярных явлений*.