

Поверхностные явления

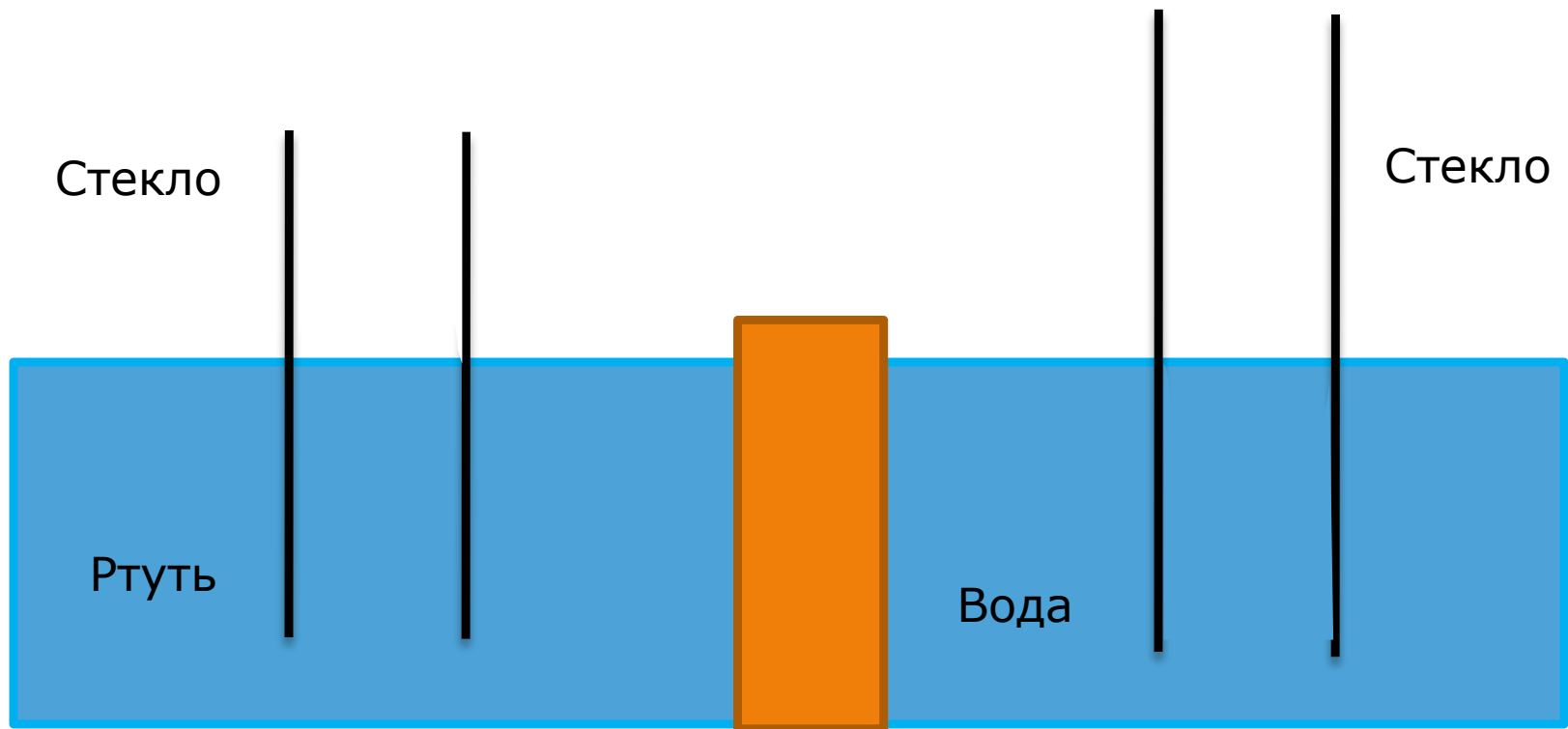
§ 3. Капиллярность и капиллярные явления

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**.

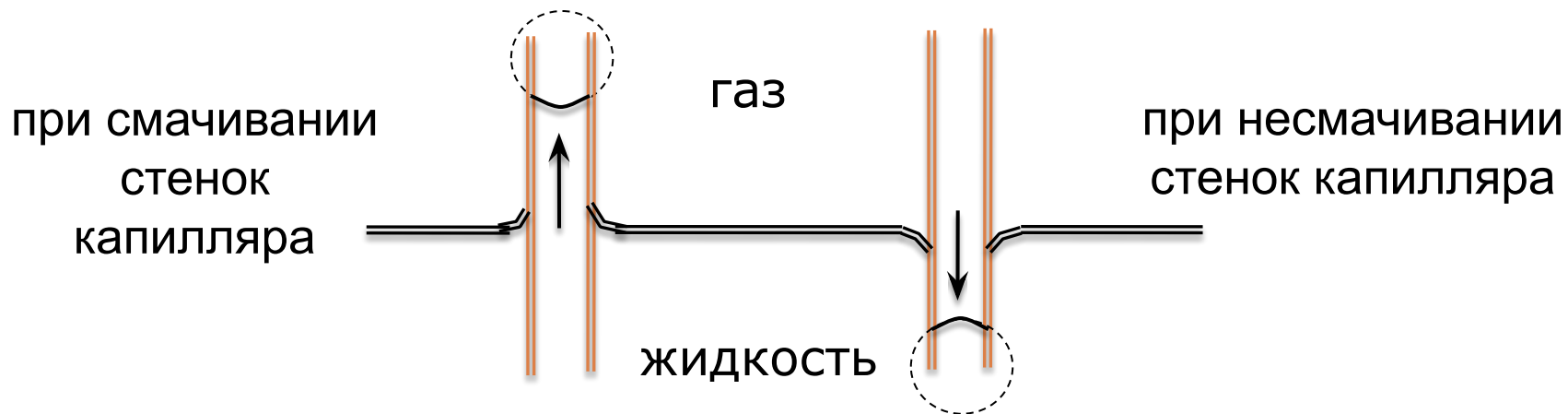


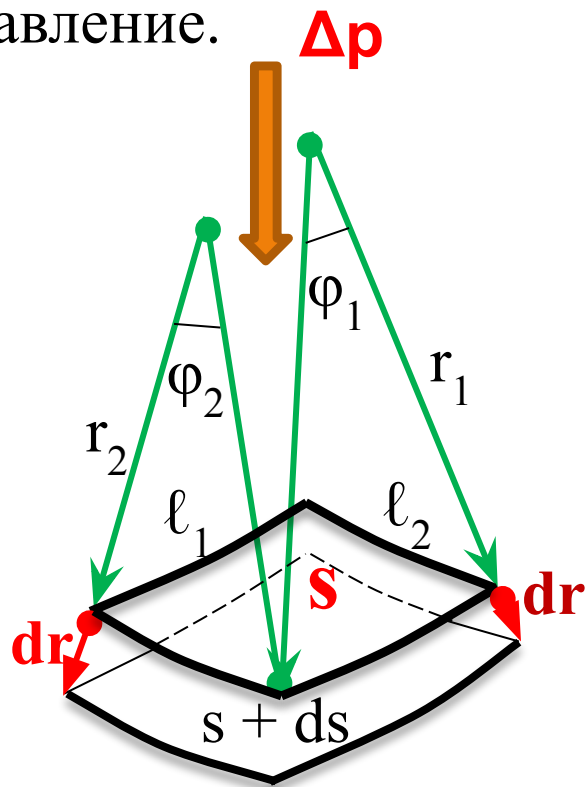
Рис. 9. Явление капиллярности.

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

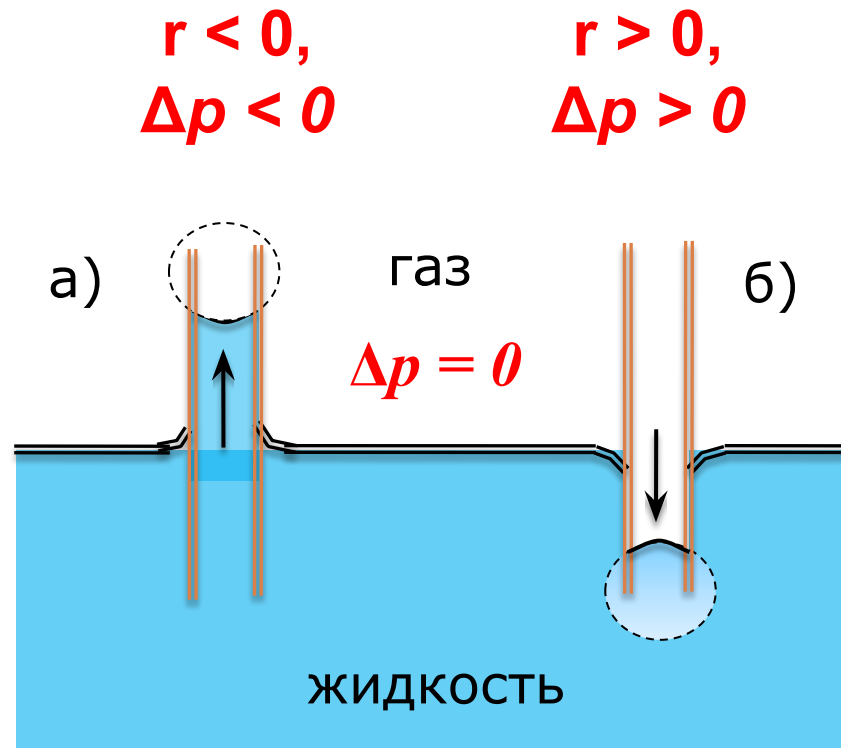
пов-сти ($r_1 = r_2$):

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

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.

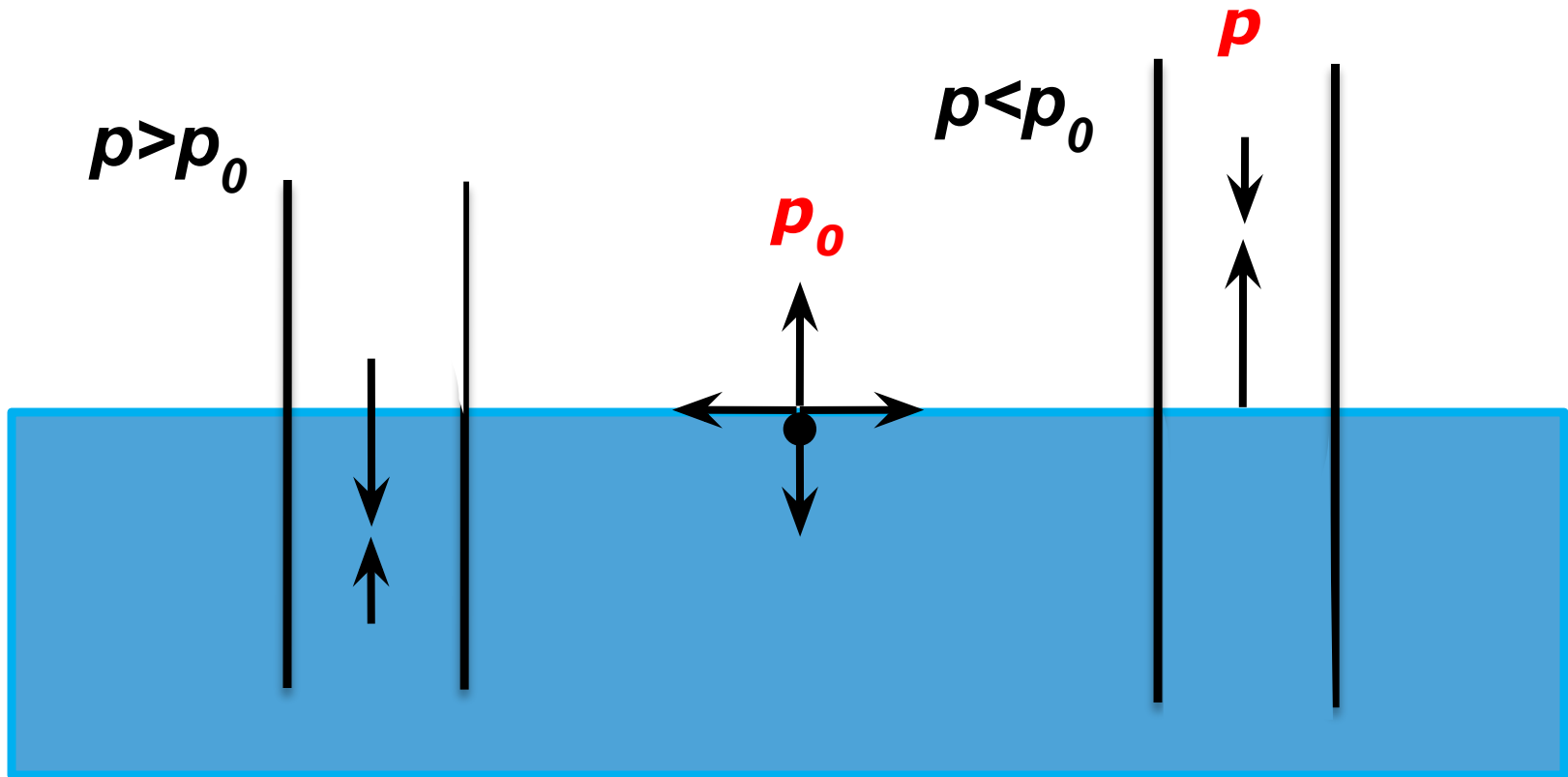
рис. 9. Явление капиллярности.

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)**.

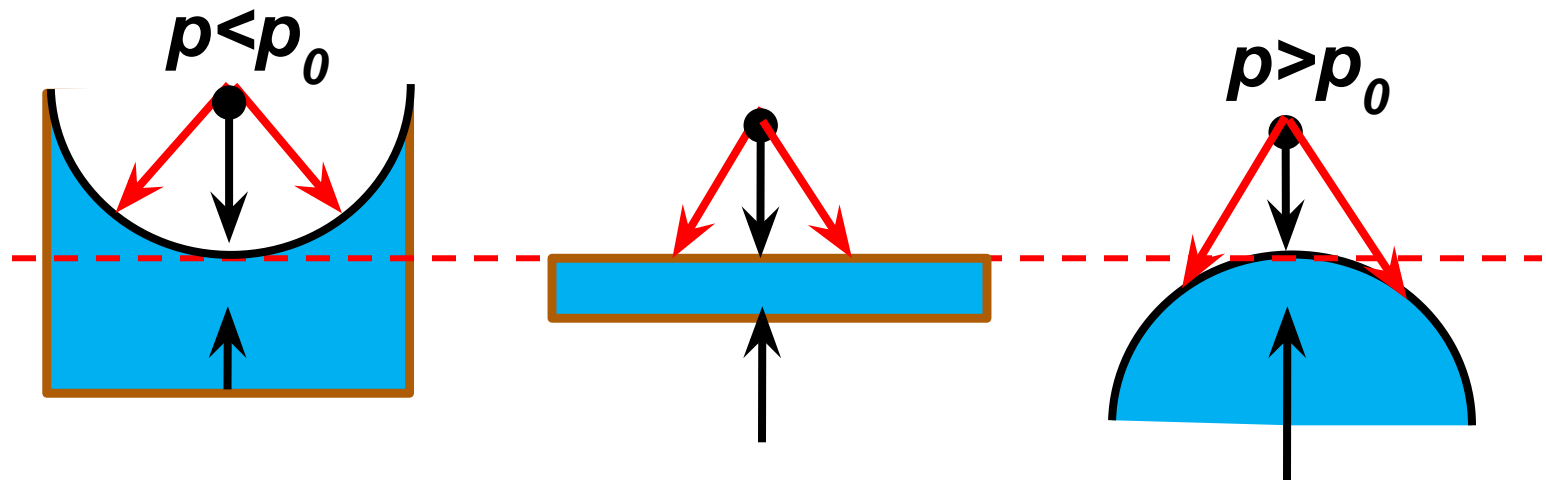
$$P_{(r>0)} > P_{0(r=\infty)} > P_{(r<0)}$$



уравнение Кельвина (Томсона)

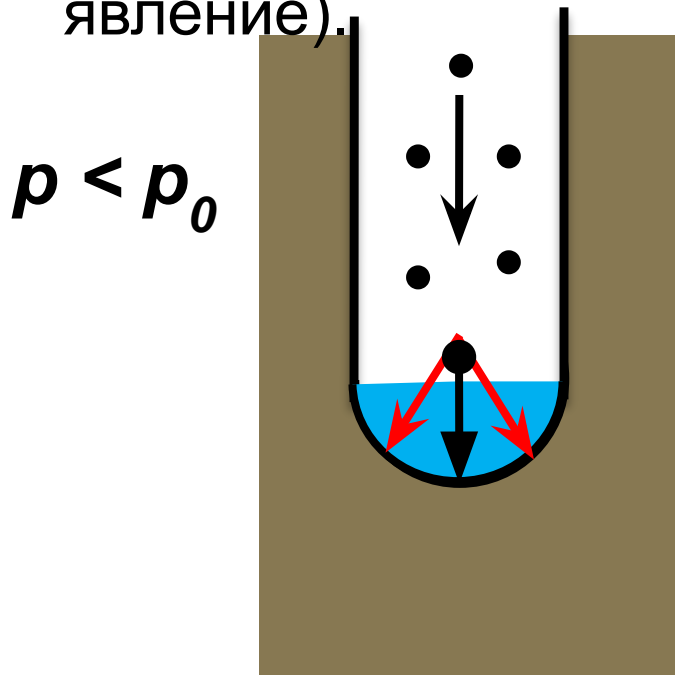
$$\ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad r = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)}$$

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).

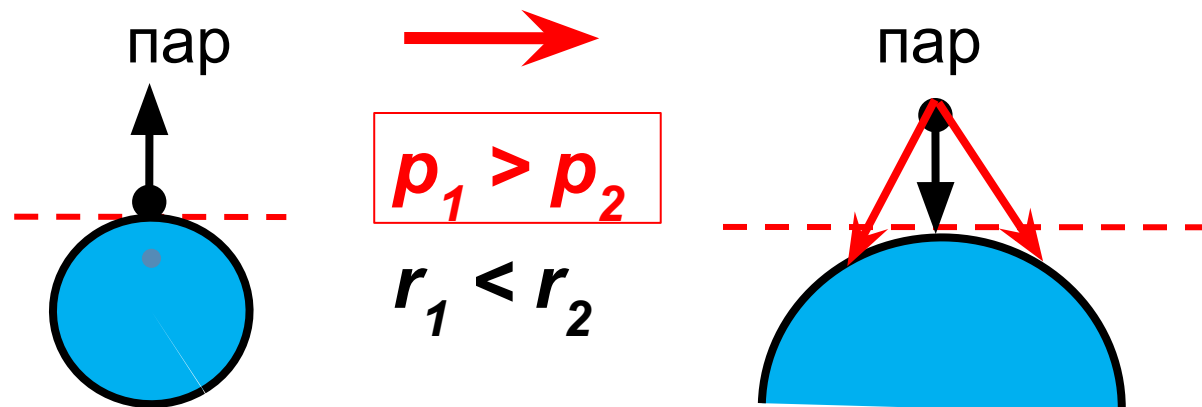


$$P(r>0) > P_{0(r=\infty)} > P(r<0)$$

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.

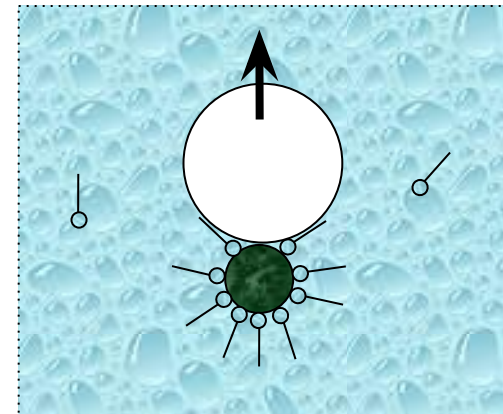
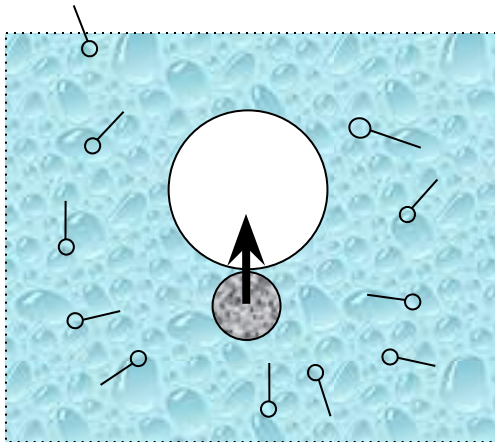
	г, нм	Т, К	ΔТ
Серебро Ag (расчёт)	20	593	640
	30	800	433
	50	973	260
	100	1110	123
	∞	1235	0

С этими явлениями связано также возникновение значительных **пересыщений** при обр-нии новой фазы. Вначале образуются т.н. зародыши. Давление пара над ними (или конц-ция р-ра) заметно выше давления насыщенного пара (конц-ции насыщенного р-ра). Т.о., для обр-ния 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



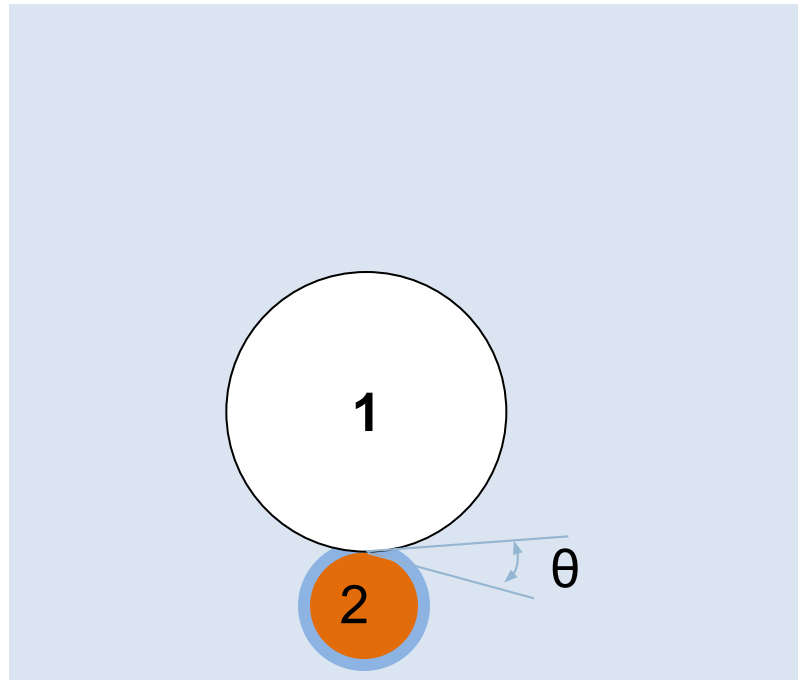


Схема элементарного акта флотации:
1 - пузырек газа; 2 - твердая частица.

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*.