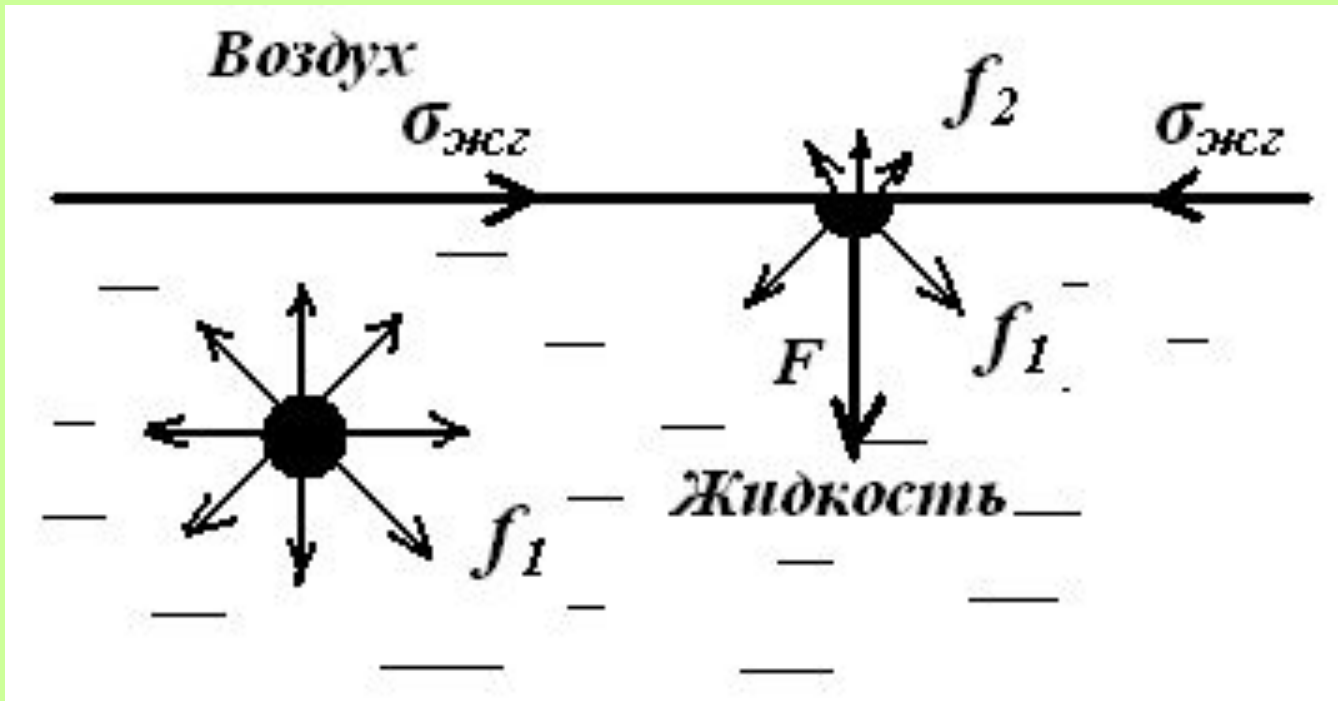


Поверхностные явления

Поверхностное натяжение

Физический смысл поверхностного натяжения



$$f_1 - f_2 = F; \quad \frac{F}{s} = p_M$$

p_M – внутримолекулярное давление

Энергетическое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) – работа обратимого изотермического процесса, затраченная на образование единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = - \left[\frac{\delta W_{\text{равн}}}{ds} \right]_{p,T}$$

Силовое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Физическая сущность – поверхностные молекулы стремятся уйти вглубь конденсированной фазы, тем самым, сжимая поверхность.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p, T, n_i} = \left[\frac{\partial U}{\partial s} \right]_{S, V, n_i} = \left[\frac{\partial H}{\partial s} \right]_{S, p, n_i} = \left[\frac{\partial A}{\partial s} \right]_{T, V, n_i}$$

Поверхностное натяжение - частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Единицы измерения

Энергетическая – Дж/м², силовая – Н/м.

Для воды при 293 К:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

$$\text{СИ: } \text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м/м}^2 = \text{Н/м}$$

Влияние различных факторов на величину поверхностного натяжения *Химическая природа вещества*

Вещество	ϵ	σ , мДж/м ²	Вещество	σ , мДж/м ²
Гелий (ж)		0,22	Ртуть	473,5
Диэтиловый эфир	4,3	17,2	*Железо (т)	3959
Этанол	24,2	21,6	*Вольфрам (т)	6814
Муравьиная к-та	34	36,3	*Алмаз	11400
Вода	81	71,96		

* - представлены величины удельной поверхностной энергии

Поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей.

Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

Природа граничащих фаз

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей зависит от полярности.

Правило Ребиндера: чем больше разность полярностей жидкостей, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела.

Правило Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе $ж_1/ж_2$ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{ж_1/ж_2} = \sigma_{ж_1/\Gamma} - \sigma_{ж_2/\Gamma}$$

Межмолекулярные и межфазные взаимодействия

Когезия

Когезия – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы, обусловленное межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

Работа когезии (W_K) - работа, затрачиваемая на разрыв тела по сечению, равному единице площади.

$$W_K = 2\sigma$$

Адгезия

Адгезия – взаимодействие между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

Причина адгезии – молекулярное притяжение контактирующих веществ или их химическое взаимодействие.

Работа адгезии (W_A) – работа, которую необходимо совершить для разделения двух контактирующих фаз.

Уравнение Дюпре:

$$W_A = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}$$

Растекание жидкости

Правило Гаркинса - растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление молекул растекающейся жидкости ($W_A > W_K$).

Коэффициент растекания $\varphi = W_A - W_K$

$\varphi > 0$ растекание,

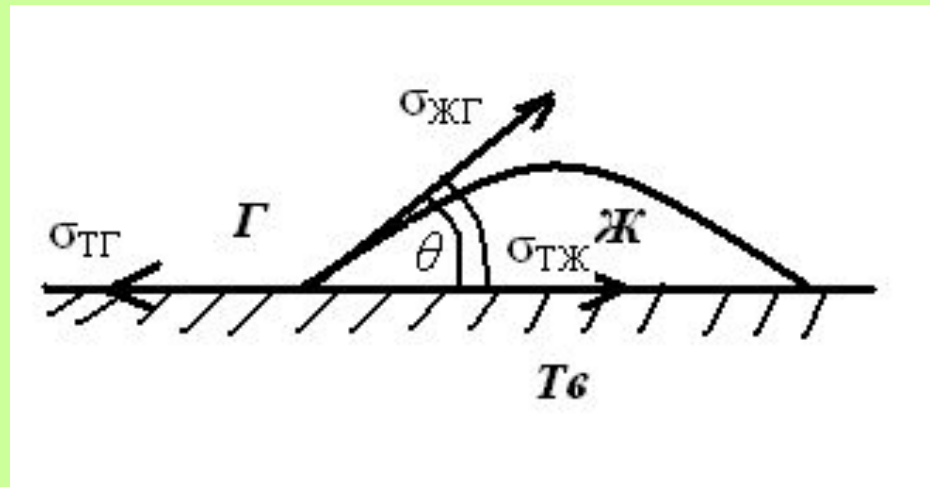
$\varphi < 0$, растекание не происходит.

Способность к растеканию зависит от когезии наносимой жидкости.

Многие органические вещества растекаются по поверхности воды, а вода, как правило, не растекается на поверхности органических веществ.

Смачивание

Смачивание (адгезия жидкости) – взаимодействие жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздух).



$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

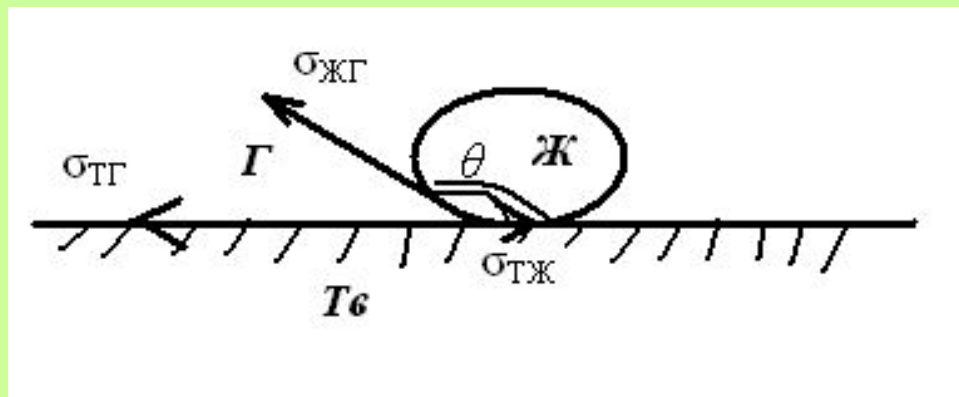
Закон Юнга

Анализ уравнения Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

1. Если $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ - **смачивание**.
Вода на стекле.

2. Если $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ - **несмачивание**.
Вода на парафине или тефлоне.



Анализ уравнения Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

3. Если $\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta = 0$, $\theta = 90^\circ$ - граница между смачиваемостью и несмачиваемостью.

4. Если $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ЖГ}$, то $\cos \theta = 1$, $\theta = 0^\circ$ - *полное смачивание (растекание)*.

Ртуть на поверхности свинца, очищенного от оксидной пленки, вода на кварце.

Правило: лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому материалу.

Группы твердых тел по виду избирательного смачивания

Гидрофильные (олеофобные) материалы – лучше смачиваются водой, чем неполярными углеводородами: кварц ($\theta = 0^\circ$), малахит ($\theta = 17^\circ$), силикаты, карбонаты, оксиды металлов.

Гидрофобные (олеофильные) материалы - лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: парафин ($\theta = 106^\circ$), тефлон ($\theta = 120^\circ$), графит, уголь.

Флотация

Флотация - метод обогащения полезных ископаемых, основанное на их различной смачиваемости (обогащается около 90% руд цветных металлов).

Пенная флотация: через водную суспензию измельченной руды (пульпы) барботируют воздух, к пузырькам которого прилипают гидрофобные частицы ценного минерала (чистые металлы или их сульфиды), всплывающие затем на поверхность воды, и с образовавшейся пеной снимаются механически для дальнейшей переработки.

Пустая порода (кварц, алюмосиликаты) хорошо смачивается водой и оседает во флотационных машинах.

Пример. Порошок кварца и серы высыпали на поверхность воды. Какое явление можно ожидать, если краевой угол смачивания для кварца 0° , а для серы 78° .

Решение:

Для кварца $\theta = 0^\circ$ - полное смачивание, кварц будет полностью смачиваться водой и будет оседать на дно емкости.

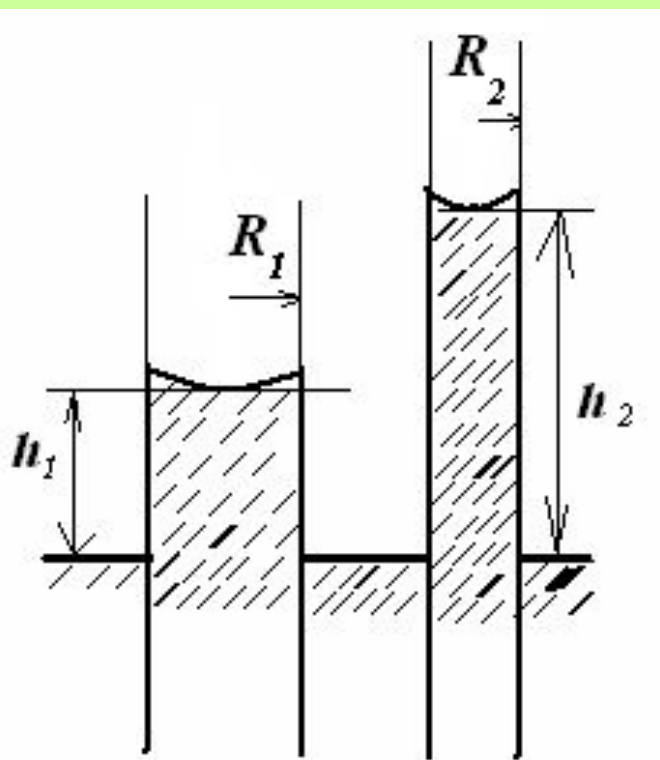
Для серы $\theta < 90^\circ$ - неполное смачивание, порошок серы образует суспензию на поверхности воды.

Капиллярные явления

**капиллярное поднятие (опускание)
жидкости;
капиллярная конденсация;
изотермическая перегонка.**

Капиллярное поднятие (опускание) жидкости

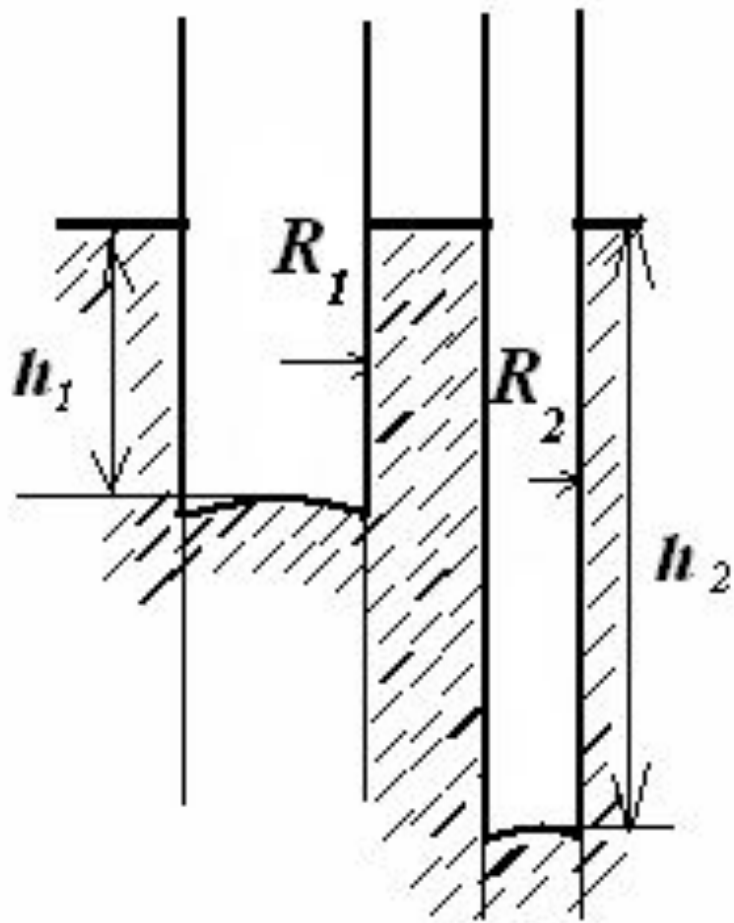
При погружении капилляра в какую-либо жидкость, ее уровень в капилляре меняется.



Смачивание ($\theta < 90^\circ$), образуется вогнутый мениск, жидкость в капилляре поднимается.

Жидкость поднимается тем выше ($h_2 > h_1$), чем меньше радиус капилляра ($R_2 < R_1$).

Капиллярное поднятие жидкости



Несмачивание ($\theta > 90^\circ$),
образуется выпуклый мениск,
уровень жидкости в капилляре
опускается.

Жидкость опускается тем ниже
($R_2 < R_1$), чем меньше радиус
капилляра ($h_2 > h_1$).

*Капиллярная депрессия
жидкости*

Высоту капиллярного поднятия жидкости можно вычислить

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R} \quad \text{уравнение Жюрена}$$

Анализ уравнения Жюрена

1. Смачивание: $\cos \theta > 0$, $h > 0$, жидкость в капилляре поднимается. Чем меньше R , тем больше h – высота поднятия.

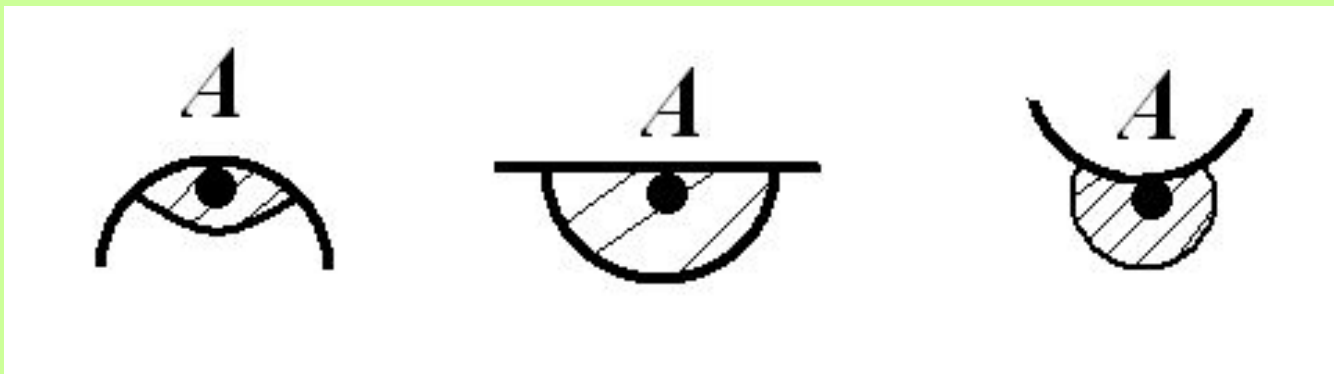
2. Несмачивание: $\cos \theta < 0$, $h < 0$, жидкость в капилляре опускается. Чем меньше R , тем ниже опускается жидкость в капилляре.

R	1 мм	1мкм	0,1 мкм	1 нм
h	1,5 см	15 м	150 м	15 км

***Капиллярным поднятием жидкостей
объясняется ряд известных процессов и явлений:***

- ❖ **поднятие грунтовых вод в почвах обеспечивает существование растительного покрова Земли;**
- ❖ **пропитка бумаги и тканей – поднятие жидкости в порах;**
- ❖ **водонепроницаемость тканей – ткани пропитывают веществами, которые вода не смачивает – капиллярная депрессия;**
- ❖ **питание растений (деревьев) – подъем воды из почвы по волокнам древесины;**
- ❖ **процессы кровообращения в кровеносных сосудах.**

Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара



$$p_{\cap} > p_{-}$$

$$p_{-}$$

$$p_{\cup} < p_{-}$$

Капиллярная конденсация

Капиллярная конденсация - конденсация пара в микротрещинах пористых тел.

Обусловлена наличием у тела микропор.

Условие: жидкость смачивает стенки капилляра, образуется вогнутый мениск.

$$p_{\cup} = p_{-} \cdot e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}} \quad \text{уравнение Томсона (Кельвина)}$$

$$p_{\cup} < p_{-} \quad r \downarrow, \quad p_{\cup} \downarrow$$

В микропорах пар конденсируется при меньшем давлении, чем над плоской поверхностью. Давление пара тем меньше, чем уже капилляр.

Изотермическая перегонка

Изотермическая перегонка – самопроизвольный перенос молекул пара от мелких капель к более крупным с последующей конденсацией.

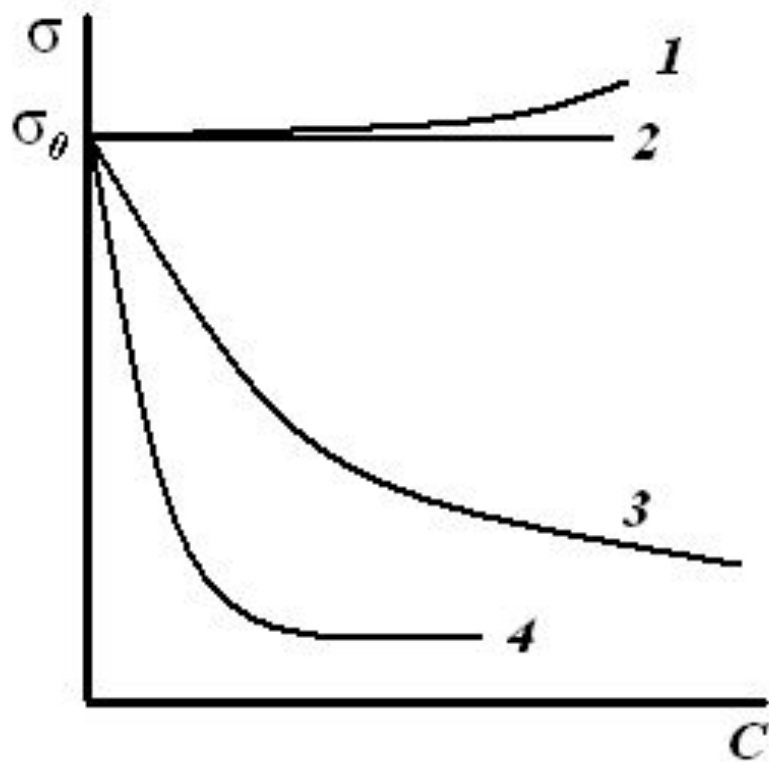
$$p_{\circ} = p_{-} \cdot e^{+\frac{2\sigma V_m}{rRT}} \quad \text{уравнение Томсона (Кельвина)}$$

$$p_{\circ} > p_{-} \quad r \downarrow, \quad p_{\circ} \uparrow$$

Давление пара над мелкими каплями (частицами) будет всегда выше, чем над крупными.

Изотермическая перегонка - причина выпадения атмосферных осадков (дождя); образования сталактитов и сталагмитов; образование вторичных рудных месторождений.

Влияние природы и концентрации растворенного вещества на поверхностное натяжение



Изотермы поверхностного натяжения

**1 и 2 – поверхностно –
инактивные вещества (ПИВ)**

**3 – поверхностно – активные
вещества (ПАВ)**

**4 – мицеллообразующие
(коллоидные) ПАВ**

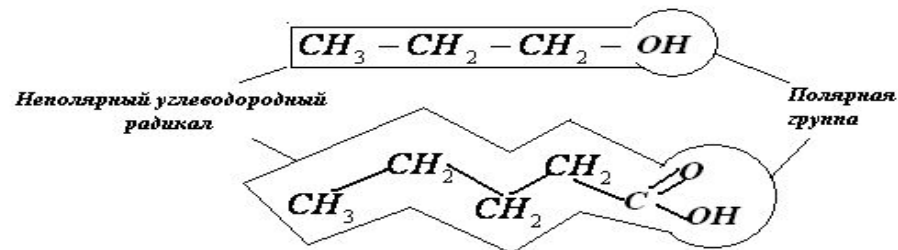
Свойства ПАВ и ПИВ

Поверхностно-инактивные вещества

- а) $\sigma_{\text{ПИВ}} > \sigma_0$;
- б) ПИВ хорошо растворимы в растворителе и более полярны, чем чистый растворитель;
- в) ПИВ – электролиты, ионы которых окружены сольватной оболочкой, препятствующей выходу иона в поверхностный слой.

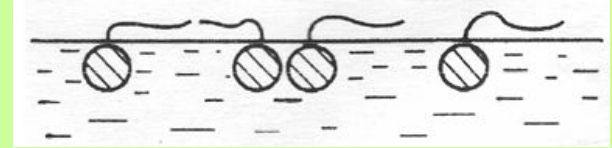
Поверхностно-активные вещества

- а) $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$;
- б) ПАВ сравнительно малорастворимы и менее полярны, чем чистый растворитель;
- в) Молекулы ПАВ имеют дифильное строение, состоят из гидрофобной (углеводородная цепь, радикал) и гидрофильной (полярная группа) и группировок (-ОН, -СООН, -NH₂, -CN, -NO, -СНО, -SO₂H) – полярные органические вещества.

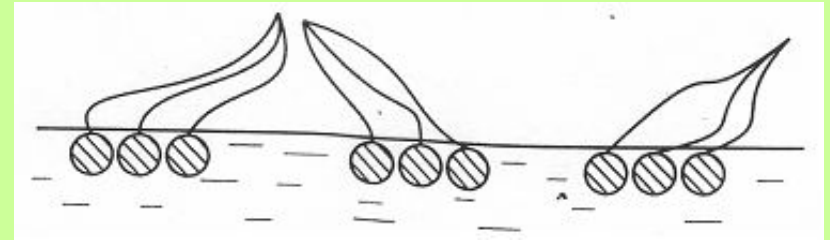


Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

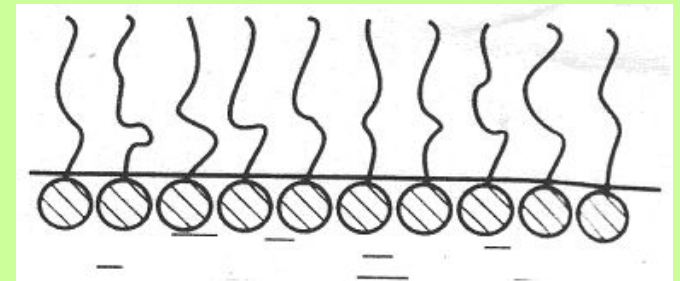
$C_{\text{ПАВ}}$ мала -
псевдогазовые пленки



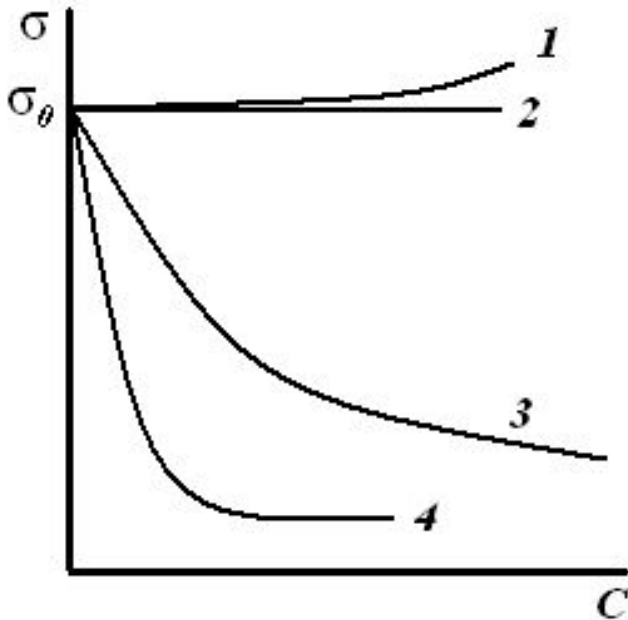
$C_{\text{ПАВ}}$ средняя -
псевдожидкие пленки



$C_{\text{ПАВ}}$ велика - молекулярный
часток из вертикально
расположенных молекул



Мицеллообразующие ПАВ



Молекулы коллоидных ПАВ состоят из большого гидрофобного углеводородного радикала и сильно гидратирующейся полярной группы (кривая 4).

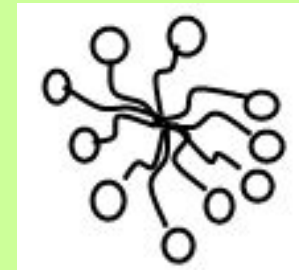
Например:

стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$,
пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$,
олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$.

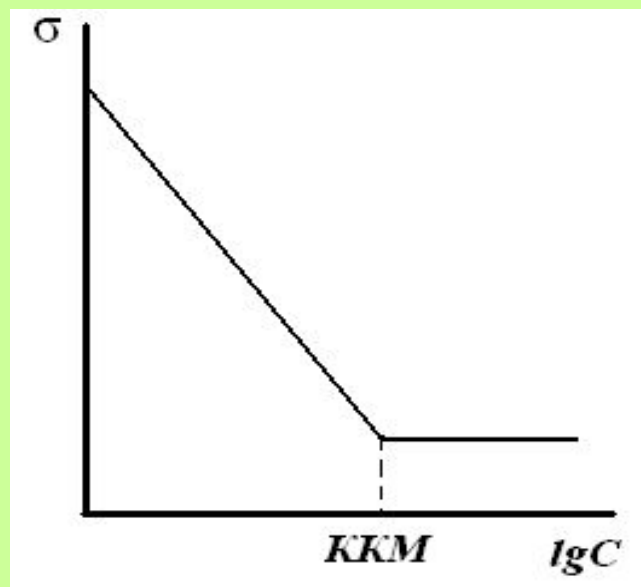
В растворах коллоидных ПАВ самопроизвольно образуются агрегаты из ориентированных молекул – мицеллы.

Мицелла - ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы собираются вместе, образуя ядро мицеллы.

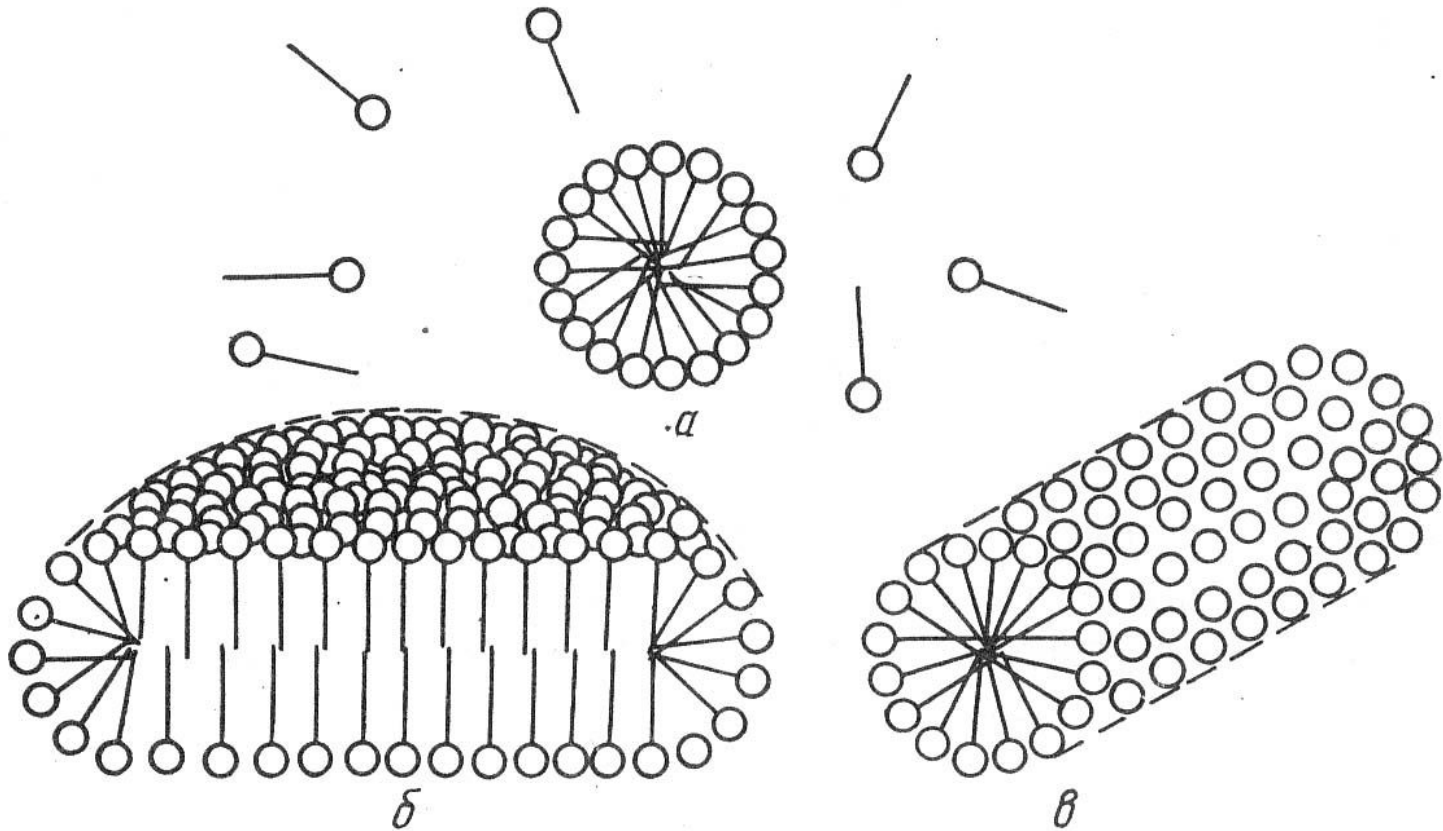
Прямые мицеллы - мицеллы ПАВ, образуются в водной среде (гидрофильные полярные группы снаружи, гидрофобные углеводородные радикалы – внутри).



Обратные мицеллы - мицеллы ПАВ образуются в неполярной среде (гидрофильные полярные группы внутри, гидрофобные углеводородные радикалы – снаружи).



Концентрация, при которой происходит образование мицелл - **критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)**



Мицеллы коллоидных ПАВ:
а – сферические;
б – дискообразные;
в – цилиндрические.

Солюбилизация

Солюбилизация - явление растворения веществ в мицеллах ПАВ.

В водных мицеллярных системах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде (органические растворители, жиры), так как ядро мицеллы проявляет свойства неполярной жидкости.

Например, растворимость октана в воде – 0,0015%, а в 10%-ом растворе олеата натрия – 2%.

Применение солюбилизации

- моющее действие ПАВ;
- изготовление эмульсионно-смазочных жидкостей;
- получение фармпрепаратов;
- получение пищевых продуктов.

Благодарю за внимание