

Основные вопросы

1. Предмет, задачи и методы коллоидной химии.
2. Поверхностные явления
 - Поверхностное натяжение. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия.
 - Смачивание. Когезия. Адгезия. Когезионные и поверхностные силы. Адгезия и работа адгезии. Механизм процессов адгезии. Связь работы адгезии с краевым углом.

Введение в коллоидную химию

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Термин "коллоид" был введен в терминологию физхимиков в 1861 году Томасом Грэмом. Коллоид это частица размером от 10^{-7} до 10^{-9} м. Раньше коллоидную химию рассматривали как часть физической химии, но потом она выделилась в самостоятельную область знаний. Это связано с отклонением от законов, описывающих макро- и микроскопические объекты. Коллоидные частицы обладают более интенсивной окраской, чем крупные частицы того же вещества. Многие практически нерастворимые вещества в коллоидном состоянии растворяются. Законы физической химии были установлены для идеализированных систем (идеальных газов, бесконечно разбавленных растворов и т.д.). Эти законы далеко не всегда можно применить к реальным системам. Здесь необходимо изучать качественные особенности реальных систем, что составляет предмет изучения коллоидной химии. Выделение коллоидной химии в самостоятельную науку совпало с выходом в свет немецкого печатного издания "Коллоидцайтшрифт", издаваемого немецким ученым В.Ф. Оствальдом. Таким образом, выделение коллоидной химии в самостоятельную науку произошло потому что поведение коллоидных частиц связано с отклонением от законов, описывающих поведение макро- и микрообъектов физхимии.

1. Предмет коллоидной химии

Коллоидная химия – наука о дисперсном (высокораздробленном) состоянии вещества и поверхностных явлениях.



Томас Грэм

Термин «коллоид» был введен в 1861 году Томасом Грэмом.



Оствальд Вильгельм Фридрих

Лекция №1. Поверхностные явления. Поверхностное натяжение. Поверхность раздела фаз. Поверхностная энергия.

1. Поверхностное натяжение

Поверхностными явления - процессы, происходящие на границе раздела фаз и их причиной служит особое энергетическое состояние частиц (атомов, молекул, ионов) поверхностного слоя.

Свойства участка фазы, примыкающего к её поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы.

Частицы, расположенные на поверхности взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Поэтому средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии частицы в объеме фазы g_v (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме).



Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является **поверхностная энергия G_s** – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N :

$$G_s = N_s (g_s - g_v)$$

Величина поверхностной энергии может быть как положительной, так и отрицательной:

- Если $g_s > g_v$ $G_s > 0$
- Если $g_s < g_v$ $G_s < 0$

Общая величина поверхностной энергии фазы определяется величиной поверхности раздела фаз S . Для характеристики поверхности раздела фаз введена специальная величина, называемая **поверхностным натяжением**.

Поверхностное натяжение σ – работа, затраченная на создание единицы поверхности раздела фаз. Измеряется в Дж/м².

$$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

G_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы (величина поверхностной энергии, Дж)

S - площадь поверхности раздела фаз, м²

Величина поверхностного натяжения может быть как положительной, так и отрицательной.

- Если $G_s > 0$ $\sigma > 0$
- Если $G_s < 0$ $\sigma < 0$

Примеры явлений поверхностного натяжения:

- Водомерка
- Монета или скрепка на поверхности воды



Поверхностное натяжение зависит от:

- природы жидкости (разные жидкости имеют разные величины поверхностного натяжения)
- температуры ($\uparrow t \downarrow \sigma$, при $t_{\text{кип}} \sigma = 0$).

При повышении температуры вещество расширяется, ослабевают силы притяжения между молекулами внутри вещества и в поверхностном слое, т.е. σ уменьшается.

Было установлено существование такой температуры, при которой $\sigma = 0$. Выше этой температуры вещество уже не может находиться в жидком состоянии, такая температура называется критической температурой.

- давления ($\uparrow p \downarrow \sigma$).
- Природы и концентрации растворенных веществ (могут $\downarrow$, $\uparrow$ и не влиять).

Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется **поверхностной активностью**.

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения,

ΔC – изменение концентрации,

$\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$, Дж/м²

$\Delta C = C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}$, моль/дм³.

1. Поверхностно-активные в-ва (**ПАВ**) $\downarrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$$

2. Поверхностно-инактивные в-ва (**ПИВ**) $\uparrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_{\text{р-ля}}$$

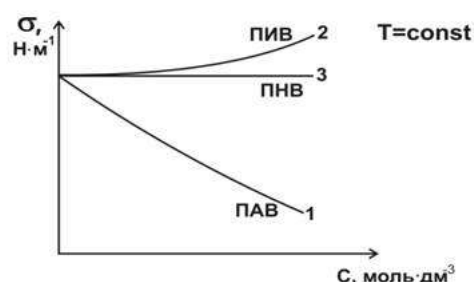
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

3. Поверхностно-неактивные в-ва (**ПНВ**)

$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{р-ля}}$$

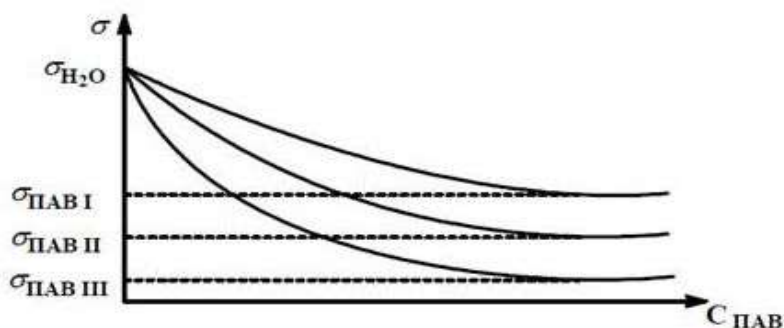
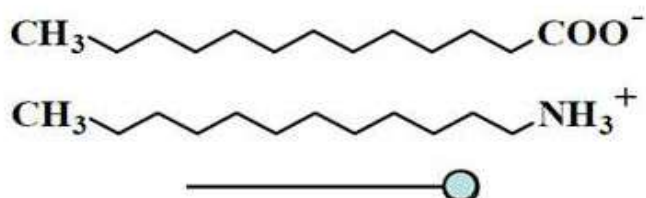
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$$

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации



1 – поверхностно-активных;
2 – поверхностно-инактивных;
3 – не влияющих на величину поверхностного натяжения вещества.

Ионогенные ПАВ — органические кислоты, амины и их соли.



Изотермы ПАВ, отличающихся разной длиной углеродной цепи.

Примеры веществ с точки зрения поверхностной активности

Вещества	Классы соединений
Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ)	Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин).
Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)	Сахароза

5

Дифильное строение молекулы ПАВ:

Это значит, что они содержат одновременно полярную группу и неполярный углеводородный радикал.

Молекула ПАВ состоит из:

- неполярной гидрофобной углеводородной группы ("хвост")
- полярной гидрофильной группы ("голова"):

-OH, -COOH, -C(O)-O-, -NH₂; -SO₃H.

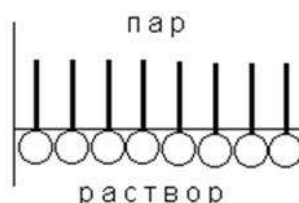
"хвост"

"голова"



при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ

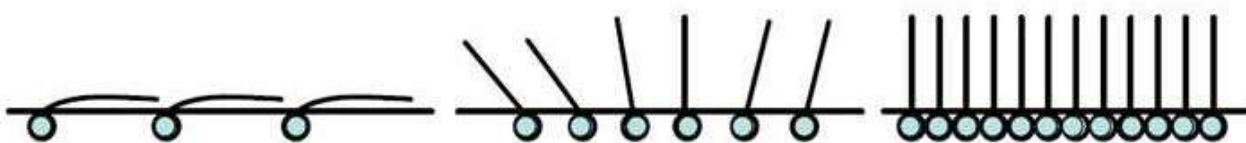
Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости).



В воде полярная часть молекулы ПАВ гидратируется (взаимодействует с молекулами воды), а неполярная часть - не гидратируется. Молекулы ПАВ связаны с молекулами воды слабее, чем молекулы воды связаны между собой и поэтому молекулы воды выталкивают неполярный углеводородный радикал ПАВ в поверхностный слой. Полярные части остаются погруженными в воду. В результате молекулы ПАВ ориентируются в поверхностном слое так, что углеводородные радикалы обращены в сторону воздуха, а полярные группы - в сторону раствора.

С увеличением концентрации раствора в поверхностный слой выталкивается все большее число молекул ПАВ. И т.к. ПАВ имеют более низкое поверхностное натяжение, чем вода, то поверхностное натяжение на этой границе резко снижается.

Молекулы ПАВ накапливаются на поверхности раздела фаз, понижая поверхностное натяжение.



Образование "частоты Ленгмюра" из молекул ПАВ на границе раздела раствор-воздух.

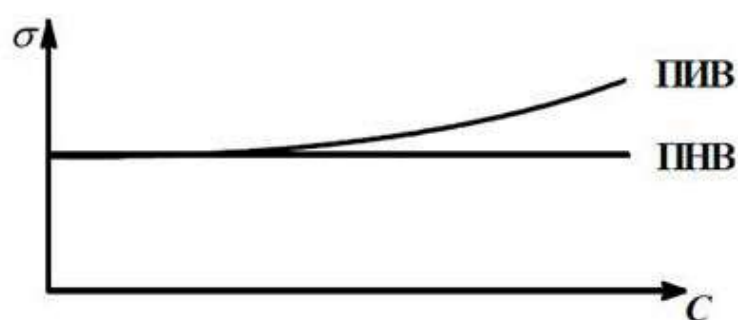
ПИВ (поверхностно-инактивные вещества) — вещества, повышающие поверхностное натяжение водных растворов (при больших концентрациях). Сильные неорганические электролиты — соли, кислоты, щелочи.

Ионы ПИВ сильно взаимодействуют с молекулами воды и стремятся уйти с поверхности вглубь жидкости. Появление их на поверхности повышает поверхностное натяжение.

ПНВ (поверхностно-неактивные вещества) — вещества, не изменяющие поверхностное натяжение водных растворов. Многоатомные спирты, углеводы.

Силы межмолекулярных взаимодействий молекул **ПНВ** с молекулами воды и молекул воды между собой приблизительно равны. **ПНВ** не изменяют поверхностное натяжение.

Концентрация молекул **ПНВ** в поверхностном слое и внутри жидкости одинакова.



Изотермы **ПИВ** и **ПНВ**

ПИВ

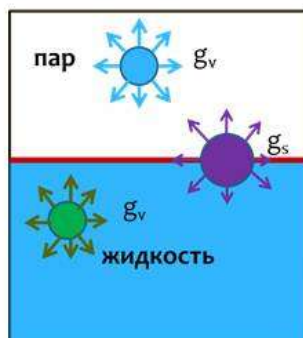


Мертвое море в Иордании

ПНВ



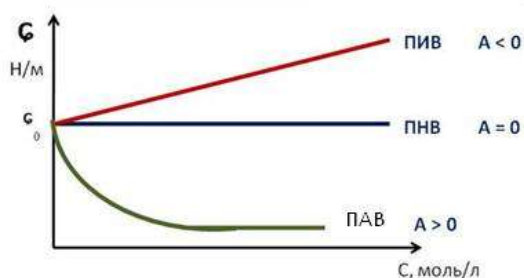
Адсорбция на границе раствор-газ



Способность вещества концентрироваться на границе раздела фаз называется **адсорбцией**.

Молекулы ПАВ концентрируются в поверхностном слое растворителя, вызывая диффузию из поверхностного слоя внутрь жидкости. Установится подвижное адсорбционное равновесие между растворенным веществом в поверхностном слое и в остальном объеме жидкости. В результате возникнет явление **положительной адсорбции**. Чем сильнее вещество понижает поверхностное натяжение, тем больше оно будет накапливаться в поверхностном слое.

Пределом **положительной адсорбции** служит полное насыщение поверхностного слоя адсорбируемым веществом.



ПИВ концентрируется в объеме растворителя. Концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет уменьшаться. Возникает явление **отрицательной адсорбции**.

Пределом отрицательной адсорбции является полное вытеснение адсорбтива из поверхностного слоя внутрь адсорбента. В результате разности концентраций здесь возникает диффузия, направленная в поверхностный слой.

Изотерма поверхностного натяжения

Молекулы вещества в этом случае равномерно распределяются по всему объему растворителя, включая поверхностный слой. Явление **адсорбции в этом случае отсутствует**.

В случае образования предельно насыщенного слоя может образоваться "частокол Ленгмюра".

Методы измерения поверхностного натяжения:

Все методы измерения поверхностного натяжения можно разделить на:

- 1) статические;
- 2) полустатические;
- 3) динамические.

1. Статические методы

Поверхностное натяжение определяется на основе изучения равновесного состояния, к которому приходит изучаемая система. В практикуме используются методы уравнивания пластинки (метод Вильгельми) и капиллярного поднятия.

Сущность метода Вильгельми: определяется сила, необходимая для уравнивания тонкой пластинки шириной d , погруженной в жидкость. Обычно используется полностью смачиваемая жидкостью пластинка, и поверхностное натяжение рассчитывается из выражения:

$$\sigma = F/2d, \text{ где } F - \text{ сила, втягивающая пластинку в жидкость, за вычетом веса пластинки.}$$

Сущность метода капиллярного поднятия: определение высоты столба жидкости h в капилляре радиуса r при полном смачивании; поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \rho g h r / 2, \text{ где } \rho - \text{ плотность жидкости; } g - \text{ ускорение силы тяжести.}$$

Более точная формула учитывает объем жидкости над мениском, равный $\pi r^3/3$. Удобно использовать не один, а два капилляра с разными радиусами r' и r'' , градуированные по эталонной жидкости с известным поверхностным натяжением σ_0 . Тогда:

$$\sigma = \sigma_0 (h' - h'') / \rho_0 (h_0' - h_0''),$$

где h' , h'' , h_0' , h_0'' - высоты поднятия исследуемой и эталонной жидкостей в соответствующих капиллярах, ρ_0 - плотность эталонной жидкости.

Метод лежащей капли основан на измерении геометрических параметров равновесной капли, форма которой определяется соотношением плотности и поверхностного натяжения жидкости. Но здесь очень сложный расчет, т.к. уравнение, описывающее форму капли - дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных, следующее из уравнения Лапласа, - не интегрируется в явном виде. Поэтому для определения поверхностного натяжения по результатам измерений геометрических параметров капли с требуемой точностью используются специальные таблицы или проводится расчет численными методами.

2. Полустатические методы

Эти методы тоже основаны на достижении системой некоторого равновесного состояния, но для полустатических методов это равновесие неустойчиво. Определение основано на изучении условий, при которых система теряет свое равновесие. В практикуме используются методы отрыва пластинки и кольца, а также максимального давления в пузырьке (капле).

Метод отрыва пластинки, как и метод Вильгельми, основан на определении силы, действующей со стороны жидкости на смачиваемую ею пластинку, но определение этой силы производится при отрыве пластинки от поверхности, что смягчает требования к смачиванию пластинки. Расчет поверхностного натяжения производится по выражению

$$\sigma = F/2d \quad \text{где } F - \text{сила, втягивающая пластинку в жидкость, за вычетом веса пластинки.}$$

Метод отрыва кольца (метод дю Нуи) является одним из наиболее распространенных методов определения поверхностного натяжения жидкостей; связь поверхностного натяжения с силой F , необходимой для отрыва от поверхности жидкости тонкого кольца радиуса R , хорошо смачиваемого жидкостью (краевой угол смачивания $\theta = 0^\circ$), описывается выражением:

$$\sigma = kF/4\pi R,$$

где величина k зависит от соотношения радиуса кольца и толщины проволоки, из которой оно сделано, а также от поверхностного натяжения жидкости; однако последняя зависимость достаточно слаба, что позволяет с удовлетворительной надежностью использовать этот метод как относительный:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot F/F_0,$$

где величины σ_0 и F_0 относятся к эталонной жидкости.

Метод максимального давления пузырька (капли) основан на измерении максимального значения капиллярного давления $P_{\sigma} = 2\sigma / r_0$, возникающего при образовании на срезе капилляра пузырька сферической формы; это максимальное давление определяется радиусом капилляра r_0 . Метод чаще всего используется как относительный, и поверхностное натяжение исследуемой жидкости определяется по отношению значений максимальных давлений P исследуемой и эталонной P_0 жидкостей или из соотношения соответствующих высот поднятия манометрической жидкости:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot h/h_0, \quad \text{где } \sigma_0 - \text{поверхностное натяжение эталонной жидкости.}$$

3. **Динамические методы** используются реже; они применяются в основном для изучения поверхностных слоев в неравновесном состоянии, что позволяет, например, исследовать кинетику адсорбции и т.д.

Сталагмометрический метод



Метод основан на определении поверхностного натяжения жидкостей по числу капель, образующиеся из определенного ее объема при вытекании через капилляр сталагмометра.

при отрыве вес капли P_k уравнивается силой, равной произведению поверхностного натяжения и длины окружности капилляра радиусом r_0 :

В момент отрыва можно считать, что $P = F = 2\pi r_0 \sigma$, где r_0 – внутренний радиус капилляра.

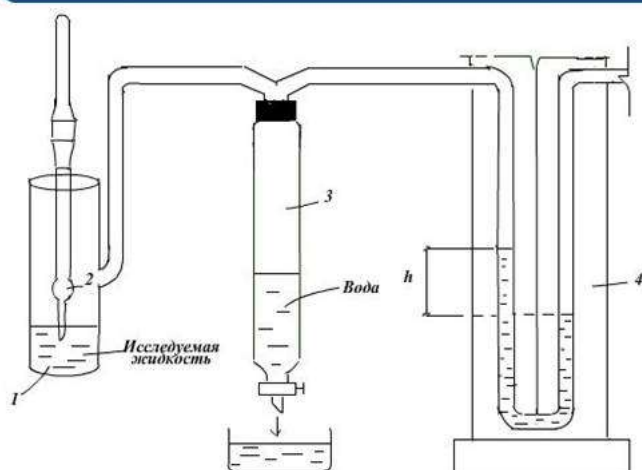
$$\sigma_{ж.} = \sigma_{ст.} \frac{n_{ст.}}{n} \quad (2),$$

Форма записи результатов

№ измерения	Исследуемая Жидкость	Массовая доля, %	Число капель			$\sigma_{ж.}$ Дж/м ² ·10 ⁻³
			n_1	n_2	пср.	
1	Вода	0				72,5
2						
3						
4						
5						

$$\sigma_{ж.} = \sigma_{ст.} \frac{n_{ст.}}{n} \quad (2),$$

Метод Ребиндера



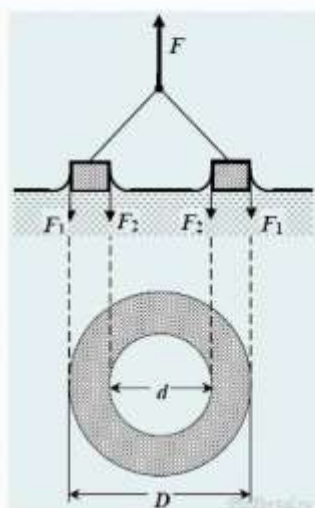
Основан на продавливании пузырька газа под воздействием внешнего давления p через калиброванный капилляр

$$\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_x} = \frac{h_{\text{H}_2\text{O}}}{h_x}$$

Исходная концентрация изоамилового спирта, моль/л	h , мм	σ	h_1	σ_1	C_p	A
0		72,6				
0,06						
0,09						
0,15						
0,30						

11

Метод отрыва кольца



На поверхность исследуемой жидкости помещают кольцо или рамку. Если жидкость смачивает кольцо, то силы поверхностного натяжения F_1 и F_2 , действующие на его наружную и внутреннюю поверхности диаметрами D и d , направлены внутрь жидкости и создают суммарную силу поверхностного натяжения, равную

$$F_{\pi} = \sigma\pi(D + d)$$

Чтобы оторвать кольцо от поверхности жидкости, надо приложить направленную вверх силу F , которая скомпенсирует силу тяжести mg кольца и силу поверхностного натяжения F_{π}

$$F = F_{\pi} + mg$$

Измерив с помощью динамометра или весов силу F отрыва кольца и зная его массу и размеры получают выражение для коэффициента поверхностного натяжения жидкости:

$$\sigma = (F - mg)/(\pi(D + d))$$

Влияние поверхностного слоя фазы на её общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т.е. величиной удельной поверхности фазы S/V (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы G можно представить как сумму поверхностной G_s и объемной G_v энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы:

$$G = G_s + G_v = \sigma S + KV$$

Разделив это выражение на объем фазы, получаем:

$$\frac{G}{V} = \sigma \frac{S}{V} + K$$

Из этого уравнения следует, что при неизменном объеме вклад поверхностной энергии в общую энергию фазы возрастает с увеличением удельной поверхности. В случае, когда степень дисперсности фазы невелика (удельная поверхность незначительна), вкладом поверхностной энергии в полную энергию фазы обычно пренебрегают. Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают при изучении дисперсных систем – гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной (дисперсионная среда), а другая – раздробленной (дисперсная фаза).

Применение ПАВ в строительстве



**Замедлители
схватывания
бетона**



Пластификация бетона

Применение ПАВ при подготовки воды



Флотационная пена

Флотацию применяют для удаления с водной поверхности сточных вод нефтепродуктов, масел, пленок.

Загрязнения выводят в пену с помощью флотореагентов.

Затем пену удаляют механическим способом с поверхности флотатора.



Флотореагенты для водоподготовки

Флотореагенты — химические соединения, способствующие избирательному прилипанию пузырьков воздуха к минеральным частицам.



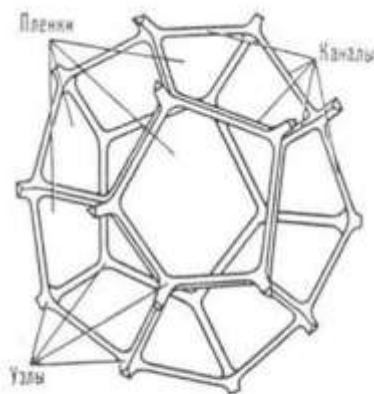
октанол



фенол



полиэтиленгликоль



Пены - высококонцентрированные дисперсии газа в жидкости.

Характеристики пены

- пенообразующая способность раствора (зависит от типа и состава ПАВ)
- кратность
- стабильность (устойчивость)
- дисперсность.

Кратность пены - отношение объема пены к объему раствора пенообразователя, содержащегося в ней.

В зависимости от величины кратности пену подразделяют:
на пену низкой кратности (кратность не более 20);
пену средней кратности (кратность от 20 до 200);
пену высокой кратности (кратность более 200).

Устойчивость пен зависит от следующих факторов:

- Природы и концентрации пенообразователя.
- Температуры.

Чем выше температура, тем ниже устойчивость, т.к. уменьшается вязкость межпузырьковых слоев и увеличивается растворимость ПАВ в воде.

Кратность пены (β):

$$\beta = V_p / V_{ж},$$

где V_p – объем пены

$V_{ж}$ – объем жидкости,

использованной для получения пены.

Решение задач

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

Дисперсность – степень измельчения вещества.

Мерой раздробленности всякой дисперсной системы может служить либо поперечный размер частиц "а".

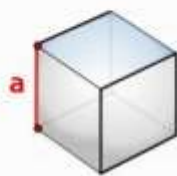


для сферических частиц - диаметр "d"

$$D=1/a$$



для частиц, имеющих форму куба - ребро куба "l"



Уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$U_s = [\sigma - T (d \sigma / d T)] S.$$

$$S = 4\pi R^2$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$S = 6a^2$$

$$V = a^3$$

2. Явление смачивания

Смачивание — это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с поверхностью твёрдого тела или другой. Смачивание бывает двух видов:

- Иммерсионное (вся поверхность твёрдого тела контактирует с жидкостью)
- Контактное (состоит из 3х фаз — твердая, жидкая, газообразная)

Смачивание зависит от соотношения между силами сцепления молекул жидкости с молекулами (или атомами) смачиваемого тела (адгезия) и силами взаимного сцепления молекул жидкости (когезия).

Смачиваемость характеризуется величиной угла смачиваемости (краевого угла)

- Если на поверхность твердого тела нанесена капля жидкости, то в такой системе присутствуют три различные поверхности раздела фаз:
 - между твердым телом и газом,
 - жидкостью и газом и жидкостью
 - твердым телом с натяжениями.

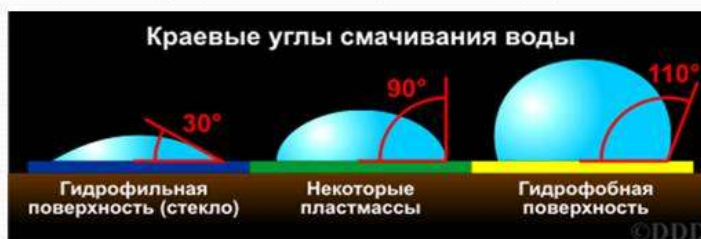
Краевой угол смачивания - угол Θ между поверхностями жидкость-газ и твердое тело-жидкость.

$$\cos \theta = (\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}) / \sigma_{Ж-Г}, \quad \text{закон Юнга}$$

Из закона Юнга следует что, изменяя поверхностное натяжение, можно управлять смачиванием:

1. Если $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta > 0$ и $\theta < 90^\circ$ - поверхность смачивается данной жидкостью.
2. Если $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta < 0$ и $\theta > 90^\circ$ - поверхность данной жидкостью не смачивается.
3. Если $\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ}$, то $\cos \theta = 0$ и $\theta = 90^\circ$ - граница между смачиваемостью и несмачиваемостью.

Полного несмачивания, т.е. такого положения, когда краевой угол равен 180° , практически никогда не наблюдается, т.к. при соприкосновении конденсированных тел поверхностная энергия всегда уменьшается.



По виду избирательного смачивания твердые тела делят на группы:

гидрофильные (олеофобные) материалы	гидрофобные (олеофильные) материалы
лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями (например, углеводородами): кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.	лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп.

Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии и в процессе смачивания выделяется тепло.

Теплота смачивания может являться мерой гидрофильности поверхности, если нельзя определить краевой угол смачивания.

Характеризуется коэффициентом фильности.

коэффициент фильности

$$\beta = \frac{Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{смачивания}}}{Q_{\text{орг}}^{\text{смачивания}}}$$

$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ - удельная теплота смачивания водой

$Q_{\text{орг}}$ - удельная теплота смачивания неполярной жидкостью

Для гидрофильной поверхности $\beta > 1$,
для гидрофобной $\beta < 1$.

Применение смачивания в строительстве



сверление



резание

оплывка

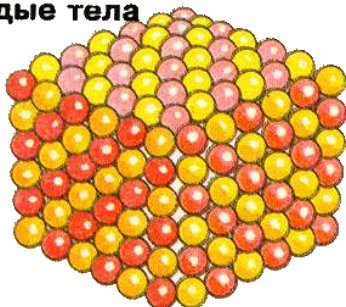
Смачивание имеет большое значение при механической обработке различных материалов - сверлении, резании, шлифовке. Под влиянием внешних нагрузок в твердых телах образуются трещины. При снятии нагрузки эти трещины могут захлопываться, смыкаться. Если при обработке твердое тело смочить жидкостью, то жидкость, попадая в трещины, предотвращает их закрывание. Поэтому разрушение твердых веществ лучше идет в жидкости, чем на воздухе. Все гидрофильные тела (кварц, силикаты, стекло) легче разрушаются в воде, а гидрофобные - выгоднее обрабатывать в неполярных жидкостях.

2. Когезионные и поверхностные силы.

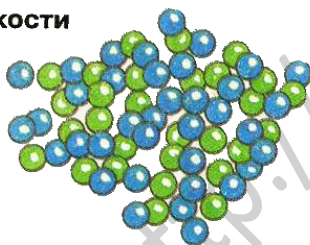
Когезия - сцепление молекул (атомов, ионов) физического тела под действием сил притяжения. Это силы межмолекулярного взаимодействия, водородной связи и (или) химической связи. Они определяют совокупность физических и физико-химических свойств вещества: агрегатное состояние, летучесть, растворимость, механические свойства и т.д.

Интенсивность межмолекулярного и межатомного взаимодействия (а, следовательно, силы когезии) резко убывает с расстоянием. Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях, т.е. в конденсированных фазах, где расстояние между молекулами (атомами, ионами) малы — порядка нескольких атомов.

Твердые тела

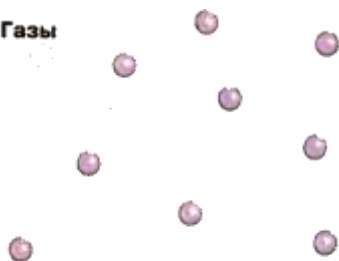


Жидкости



В газах расстояния между молекулами велики по сравнению с их размерами, и поэтому когезия в них незначительна.

Газы



Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом:

$$W_k = 2\sigma \quad (1.1)$$

Применительно к идеальному твердому телу (отсутствие дефектов структуры) величину W_k часто называют прочностью на разрыв (обратимый), или когезионной прочностью.

Т.к. когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы, то ее можно характеризовать энергией кристаллической решетки, внутренним давлением, энергией парообразования, температурой кипения, летучестью и др. Эти же параметры и количественно характеризуют и поверхностное натяжение тел на границе с газом.

Внутреннее давление жидкостей можно оценить с помощью уравнение Ван-дер-Ваальса. Молекулы в жидкостях находятся значительно ближе друг к другу, чем в газах, и ван-дер-ваальсовы силы межмолекулярного взаимодействия в них являются преобладающими, что и определяет жидкое агрегатное состояние.

В уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов

$$(p+a/V^2)(V-b)=RT \quad (1.2)$$

где p — внешнее давление; V — мольный объем газа; a — постоянная, характеризующая межмолекулярное взаимодействие, b — постоянная, отражающая собственный объем моля молекул, входит внутреннее давление, определяемое соотношением:

$$p_{\text{вн}}=a/V^2 \quad (1.3)$$

Так как мольный объем жидкостей при нормальных условиях в тысячи раз меньше мольного объема газов, то соотношение a/V^2 для жидкостей в миллион раз больше, чем для газов. Это значит, что внутреннее давление $p_{\text{вн}}$ в жидкостях очень велико, и поэтому можно пренебречь внешним давлением в уравнении Ван-дер-Ваальса. Тогда уравнение состояния для жидкостей примет вид:

$$A(V-b)/V^2=RT \text{ или } p_{\text{вн}}=RT/(V-b) \quad (1.4)$$

Точную информацию о когезии и поверхностном натяжении можно получить из термодинамических характеристик тел, связанных с энергией парообразования. В процессе испарения вещества происходит полный разрыв межмолекулярных связей, поэтому работа когезии определяется энтальпией парообразования:

$$\Delta H_n=\Delta G_n+T\Delta S_n \quad (1.5)$$

где ΔG_n — изменение энергии Гиббса при парообразовании; ΔS_n — изменение энтропии при парообразовании.

Энтальпия парообразования твердых тел равна энергии кристаллической решетки.

В условиях равновесия между конденсированной и паровой фазами при $p = \text{const}$ и $T=\text{const}$ $\Delta G_n=0$ и тогда

$$\Delta H_n=T\Delta S_n \quad (1.6)$$

Отсюда следует, что чем больше энтальпия парообразования, т. е. больше работа когезии, а значит и поверхностное натяжение, тем больше его энтропия. Так как

$$\Delta S_n=\Delta S_0-R\ln(p/p_{\text{атм}}) \quad (1.7)$$

где ΔS_0 — изменение энтропии парообразования при температуре кипения; $p_{\text{атм}}$ — давление пара, равное атмосферному давлению.

Чем больше работа когезии (больше поверхностное натяжение), тем меньше давление насыщенного пара над веществом при данной температуре (меньше летучесть).

Величина ΔS_0 , отнесенная к 1 моль вещества, имеет приблизительно одинаковое значение для многих неассоциированных жидкостей (правило Трутона), равное 85 — 90 кДж/(моль · К). Таким образом, когезию таких жидкостей (и поверхностное натяжение) можно оценивать и сравнивать по температуре кипения и энтальпии (теплоте) парообразования при температуре кипения.

Когда мы говорим об избыточной поверхностной энергии на границе раздела фаз, о нескомпенсированных силах поверхностных молекул и атомов и другом их физическом состоянии (поверхностное натяжение) по сравнению с состоянием молекул и атомов в объеме фаз (когезия), то в первую очередь подчеркиваем особенность термодинамического состояния веществ в поверхностных слоях. Эта особенность в каждом отдельном случае проявляется в ненасыщенности определенных физических сил и химических связей, характерных для

конденсированных фаз, а для твердых тел поверхностные свойства зависят также и от типа кристаллических решеток. Естественно, свойства поверхности непосредственно отражают природу ионов, атомов и молекул, находящихся на ней.

Для жидкостей и большинства твердых тел когезионные силы выражаются в межмолекулярном взаимодействии, обусловленном ван-дер-ваальсовыми и водородными связями. Оно отличается от химического взаимодействия отсутствием специфичности и насыщенности, небольшими энергиями, проявлением на больших расстояниях. Разрыв таких связей приводит к формированию поверхности, обладающей соответственно перечисленными особенностями, т. е. способностью образовывать ван-дер-ваальсовы и водородные связи с молекулами, попадающими на эту поверхность;

При разрушении твердых тел, имеющих атомную кристаллическую решетку (кристаллы углерода, германия, кремний и др.) разрываются ковалентные связи. Реакционная способность атомов на поверхности таких тел чрезвычайно велика. В условиях вакуума они способны образовывать между собой двойные связи, а на воздухе чаще всего реагируют с кислородом, образуя на поверхности оксидные пленки,

У ионных кристаллов распределение электрического заряда на поверхности значительно отличается от его распределения в объеме. В результате реакционная способность поверхности повышена к ионам противоположного заряда.

Из приведенных кратких сведений следует непосредственная взаимосвязь поверхностных свойств тел с их объемными свойствами. Разные кристаллические структуры резко отличаются по свойствам, в том числе и по энергии когезионных связей. Прослеживается уменьшение этой энергии в ряду кристаллов: ковалентные > ионные > металлические > молекулярные (ван-дер-ваальсовые). Кроме того, химическая и кристаллографическая структура различных граней одного и того же кристалла может существенно различаться. Более плотная упаковка атомов отвечает меньшей поверхностной энергии Гиббса данной грани и соответственно меньшей ее реакционной способности.

Для большинства твердых веществ химические связи оказываются смешанными. Например, оксиды металлов в зависимости от природы металла, его степени окисления могут иметь различные доли ионной и ковалентной связей. Отсюда и неоднозначность реакционной способности поверхности.

Состав и структура твердых поверхностей зависят от условий их образования и последующей обработки. Например, поверхности оксидов в момент образования проявляют более высокую химическую активность, чем после выдерживания их на воздухе и тем более при высоких температурах. Значительное влияние на свойства поверхности оксидов оказывает предварительное взаимодействие с парами воды, например, на поверхности алюмосиликатов изменяется количественное соотношение между брэнстедовскими и льюисовскими кислотными центрами. Переход кислоты Льюиса в кислоту Брэнстеда можно представить следующим образом:

Таким образом, кислота, которая может принять электронную пару для образования ковалентной связи, в результате присоединения молекул воды переходит в кислоту, способную отдавать протон. Термообработка приводит к обратному процессу. Гидроксильные группы на поверхности смешанных оксидов также проявляют разную реакционную способность. Например. — ОН-группы на поверхности алюмосиликата могут связываться с атомом кремния, с атомом алюминия и с катионом щелочного металла. Кроме того, на реакционной способности гидроксильных групп сказывается взаимное влияние смешанных оксидов.

Применение явления когезии в строительстве



В строительстве явление когезии прослеживается в процессе схватывания бетона и гипса.

3.Адгезия и работа адгезии

Адгезия - слипание поверхностей двух разнородных твердых и/или жидких тел. Пример адгезии — прилипание капелек воды к стеклу. Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей.

Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами. Очевидно, что смачивание и растекание предполагают наличие хотя бы одной из фаз в жидком состоянии и обусловлены адгезионным взаимодействием. Адгезии между двумя твердыми телами почти всегда способствует предварительный перевод хотя бы одной из фаз в жидкое состояние для увеличения интенсивности молекулярно-кинетического движения и осуществления необходимого контакта. Поэтому, как правило, адгезия и смачивание сопровождают друг друга и соответствующим образом характеризуют межфазное взаимодействие.

Из-за сложности протекающих процессов рассматриваемые о данном разделе межфазные явления до сих пор недостаточно изучены. Поэтому основное внимание будет уделено системам, в которых имеется хотя бы одна жидкая фаза, что позволяет обеспечивать равновесные обратимые условия и соответственно использовать термодинамические соотношения.

Адгезия — результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Поэтому адгезия является самопроизвольным процессом. Работа адгезии W_a , характеризующая прочность адгезионной связи, определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади. Она измеряется в тех же единицах, что и поверхностное натяжение ($\text{Дж}/\text{м}^2$). Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь контакта тел s , равна

$$W_s = W_a s$$

Чтобы получить соотношение между работой адгезии и поверхностными натяжениями взаимодействующих компонентов, представим себе две конденсированные фазы 2 и 3, имеющие поверхности на границе с воздухом 1, равные единице площади (рис. 1). Это могут быть две жидкости или жидкость и твердое тело. Для упрощения вывода будем считать, что они

взаимно нерастворимы. При совмещении этих поверхностей, т. е. при нанесении одного вещества на другие, происходит адгезия. Так как система останется двухфазной, то возникнет межфазное натяжение, равное $\sigma_{2,3}$. В результате первоначальная энергия Гиббса системы уменьшается на величину, равную работе адгезии, т. е.

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ или } W_a = -\Delta G \quad (2.1)$$

Для начального и конечного состояний системы имеем

$$G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} + \sigma_{3,1} \text{ и } G_{\text{кон}} = \sigma_{2,3} \quad (2.2)$$

где $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,3}$ - соответственно поверхностное натяжение второго и третьего тела на границе с газом и межфазное натяжение на границе второго тела с третьим. Изменение энергии Гиббса системы в процессе адгезии равно $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1}$

или

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (2.3) \text{ Это уравнение Дюпре.}$$

Оно отражает закон сохранения энергии при адгезии. Из него следует, что *работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение. В то же время чем больше работа адгезии, т. е. межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение. Межфазное натяжение станет равным нулю, когда исчезнет межфазная поверхность, что происходит при полном растворении фаз.*

Таким образом, условие растворения состоит в том, что работа адгезии между взаимодействующими телами должна быть равна или больше среднего значения суммы их работ когезии. Очевидно, что здесь не учитывается энтропия смешения, которая способствует растворению.

Соответствующим образом межфазное натяжение зависит и от температуры. Если с повышением температуры взаимная растворимость фаз повышается, то межфазное натяжение уменьшается. Если же взаимная растворимость фаз с повышением температуры уменьшается, то межфазное натяжение увеличивается. Такая зависимость наблюдается и для межфазной границы жидкость - твердое тело. Таким образом, производная da/dT для границы раздела конденсированных фаз может быть меньше, больше и равна нулю.

Так как уменьшение межфазного натяжения сопряжено с тенденцией к выравниванию состава фаз, то оно может снизиться до нуля при достижении верхней или нижней критической температуры, т. е. при полном взаимном растворении фаз.

От работы адгезии необходимо отличать *адгезионную прочность* W_n — работу, затраченную на разрушение адгезионного соединения. Эта величина отличается тем, что в нее входит как работа разрыва межмолекулярных связей (работа W_a), так и работа, затраченная на деформацию компонентов адгезионного соединения (работа деформации $W_{\text{деф}}$):

$$W_n = W_a + W_{\text{деф}}$$

Очевидно, чем прочнее адгезионное соединение, тем в большей степени подвергаются деформации компоненты системы к моменту ее разрушения. Работа деформации иногда может превышать обратимую работу адгезии в несколько раз. С ростом скорости приложения нагрузки на систему роль деформации возрастает.

4. Механизм процессов адгезии

Процесс образования адгезионной связи обычно делят на две стадии.

1. Транспортная стадия. Здесь происходит перемещение молекул адгезива (связующего вещества) к поверхности субстрата (поверхность, на которую наносится адгезив) и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего обеспечивается тесный контакт между молекулами и функциональными группами молекул адгезива и субстрата. Протеканию этой стадии процесса адгезии способствуют повышение температуры и давления, а также перевод одной из фаз (обычно адгезива) в жидкое

состояние растворением или плавлением. Лучший контакт между адгезивом и субстратом достигается после тщательной очистки взаимодействующих поверхностей.

2. Взаимодействие адгезива и субстрата. Этот процесс обусловлен различными силами — от ван-дер-ваальсовых до химических. Силы ковалентных связей начинают действовать на расстояниях между атомами и молекулами, не превышающих 0,5 нм. Действие ионных и ван-дер-ваальсовых сил проявляется на более дальних расстояниях — приблизительно от 1 до 100 нм. При склеивании твердых тел на этой стадии происходит затвердевание адгезива. Затвердевание наиболее трудно поддается количественному описанию.

Таким образом, между двумя жидкостями или жидкостью и твердым телом может быть достигнута максимальная адгезия, так как между такими фазами обеспечивается полный контакт. Максимальная адгезия твердых тел практически недостижима из-за неровности их поверхностей, соприкосновение которых происходит только в отдельных точках.

Различают несколько механизмов в зависимости от природы взаимодействующих тел и условий, при которых происходит адгезия. Механическая адгезия осуществляется путем затекания в поры и трещины поверхности твердого тела жидкого адгезива, который затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твердым телом. Согласно молекулярному (адсорбционному) механизму адгезия возникает под действием межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. Для такой адгезии справедливо правило сродства веществ по полярности: чем ближе по полярности адгезив и субстрат, тем более прочен контакт между ними. Электрическая теория связывает адгезию с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела между адгезивом и субстратом. Отслаивание, как и раздвижение обкладок конденсатора, вызывает увеличение разности электрических потенциалов, которое обуславливает прочность адгезионного контакта. Диффузионный механизм предусматривает взаимное проникновение молекул и атомов в поверхностные слои взаимодействующих фаз. Процесс диффузии приводит как бы к размыванию границы раздела фаз, взаимному их растворению в местах контакта. Отдельно выделяется механизм, обусловленный химическим взаимодействием при адгезии. В конкретных условиях один из механизмов может преобладать, чаще же механизм адгезии является смешанным.

Оценить адгезию теоретически можно очень приблизительно. Это объясняется тем, что невозможно оценить реальное число связей, приходящееся на единицу площади (оно всегда меньше теоретического, что говорит о возможности увеличения прочности соединения). Трудно оценить истинную площадь контакта фаз, которая может быть намного больше визуально наблюдаемой благодаря наличию шероховатостей в поверхностном слое. Для обеспечения прочности соединения шероховатость можно увеличить путем специальной обработки поверхностей материалов. Работу адгезии и адгезионную прочность экспериментально определяют при непосредственном разрушении соединения. Работу адгезии можно определить и косвенными методами, которые особенно удобны, если хотя бы одной из взаимодействующих фаз является жидкость и можно измерить, например, краевой угол.

5. Связь работы адгезии с краевым углом

Для расчета работы адгезии уравнение Дюпре в чистом виде не используется из-за трудности определения поверхностного натяжения твердых тел на границе с газом (воздухом) и жидкостью. Удобную для расчета этой величины форму имеет соотношение, получаемое в результате сочетания уравнения Дюпре с законом Юнга. Если разность $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ в уравнении Дюпре заменить ее выражением из закона Юнга

$$\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} = \sigma_{2,1} \cos \theta$$

Получим

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{2,1} \cos \theta = \sigma_{2,1} (1 + \cos \theta) \quad (4.1)$$

или

$$W_a/\sigma_{2,1} = 1 + \cos\theta \quad (4.2)$$

Уравнение (4.1) или (4.2) называют **уравнением Дюпре — Юнга**; оно связывает работу адгезии с краевым углом и позволяет рассчитать работу адгезии, если известны поверхностное натяжение жидкости и краевой угол. Обе эти величины можно сравнительно легко определить экспериментально.

Из уравнения (4.2) четко видно различие между явлениями адгезии и смачивания. Разделив обе части уравнения на 2, получим:

$$W_a/W_k = (1 + \cos\theta)/2 \quad (4.3)$$

Так как смачивание количественно характеризуется косинусом краевого угла, то в соответствии с уравнением (4.3) оно определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости.

Принципиальное различие между поверхностными явлениями адгезии и смачивания состоит в том, что смачивание имеет место при наличии трех сопряженных фаз.

Из уравнения (4.3) можно сделать следующие выводы: 1) при $\theta = 0$ $\cos\theta = 1$, $W_a = 1/2 W_k$, т.е. работа адгезии равна работе когезии смачивающей жидкости; 2) при $\theta = 90^\circ$ $\cos\theta = 0$, $W_a = W_k$, т.е. работа адгезии в два раза меньше работы когезии смачивающей жидкости; 3) при $\theta = 180^\circ$ $\cos\theta = -1$, $W_a = 0$, такое состояние на практике не реализуется, поскольку некоторая адгезия всегда существует, поэтому полного несмачивания в реальных системах также быть не может. Например, одно из самых больших значений краевого угла при смачивании водой наблюдается на поверхности фторопласта, соответственно для этой системы характерна и наименьшая адгезия. Учитывая, что краевой угол равен 108° , $= 72,0$ мДж/м² (при 25°C), из уравнения (4.2) получим работу адгезии, равную $50,3$ мДж/м² ($\cos 108^\circ = -0,31$).

Большое практическое значение имеет информация, которую дают уравнения (4.2) и (4.3). Из них следует, что для увеличения смачивания надо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии (поверхностное натяжение) жидкости, например, введением ПАВ, изменением температуры. Лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение или работу когезии. Органические жидкости характеризуются низкими поверхностными натяжениями и поэтому смачивают большинство поверхностей разной природы. Так, углеводороды, для которых $\delta = 17\text{—}28$ мДж/м², смачивают почти все известные твердые тела. Вода смачивает только полярные вещества, а ртуть плохо смачивает или не смачивает большинство (особенно неметаллических) тел.

Адгезия в значительной степени определяется природой функциональных групп молекул контактирующих веществ. Например, близкие значения работы адгезии к воде имеют соединения с одинаковыми функциональными группами (в двухфазных системах жидкость — жидкость), изовалериановая (94,6 мДж/м) и гептиловая (94,8 мДж/м²) кислоты, бензол, толуол (66,6 мДж/м²). Это свидетельствует об ориентировании молекул в поверхностном слое при адгезии. На границе раздела фаз в сторону воды обращены гидрофильные группы указанных соединений, и они почти полностью обеспечивают адгезию к воде. Разность между работой адгезии к воде и работой когезии контактирующей с ней жидкости может служить мерой полярности и гидрофильности последней. Например, для неполярных гексана и толуола эта разность соответственно равна 3,3 и 6,8 мДж/м², а для таких полярных соединений, как октиловый спирт и гептиловая кислота, соответственно 36,8 и 38,2 мДж/м².

Растекание одной жидкости по поверхности другой

Растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся жидкости.

Правило Гаркинса

Проверить растекание жидкости по поверхности можно с помощью коэф. растекания

$$f = W_a - W_k$$

+ растекание есть

- растекания нет

Применение явления адгезии в строительстве



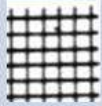
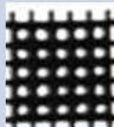
сварка



Адгезия имеет место в процессах склеивания, пайки, сварки, нанесения покрытий. Адгезия матрицы и наполнителя композиционных материалов является одним из важнейших факторов, влияющих на их прочность.

Адгезия является основной характеристикой лакокрасочных покрытий (ЛКМ). Оценивают ее в баллах по четырехбалльной шкале. Чем ниже балл адгезии, тем качественней ЛКМ.

Шкала адгезии в баллах

Балл	Описание поверхности лакокрасочного покрытия после нанесения надрезов в виде решетки	Внешний вид покрытия
1	Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решетки	
2	Незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки. Нарушение наблюдается не более, чем на 5 % поверхности решетки	
3	Частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решетки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее, чем на 5 % и не более, чем на 35 % поверхности решетки	
4	Полное отслаивание покрытия или частичное, превышающее 35 % поверхности решетки	

Сущность метода заключается в нанесении на готовое лакокрасочное покрытие решетчатых надрезов и визуальной оценке состояния решетки покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения решетки.

<http://chem...>