

Лекция №1. Поверхностные явления

1. Поверхностные явления. Поверхностное натяжение

Поверхностными явлениями - 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) ↓ σ

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

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

2. Поверхностно-инактивные в-ва
(ПИВ) ↑ σ

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

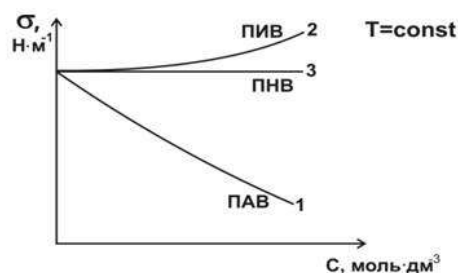
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

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.

3

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

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.

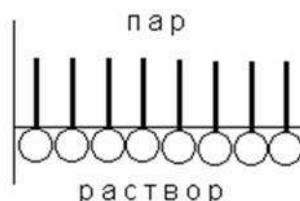
“хвост”

“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).

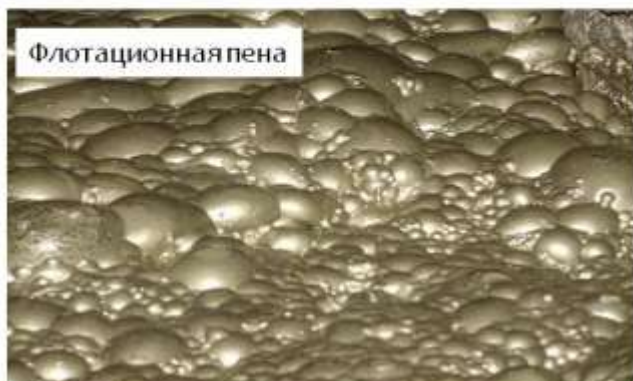


4

Классификация ПАВ в зависимости от природы полярной группы



Применение ПАВ в водоподготовке



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

Загрязнения сточных вод 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.



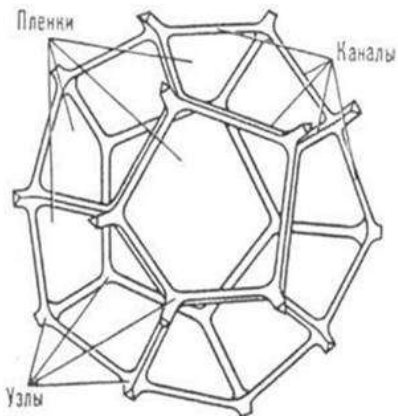
октанол



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).

Кратность пены (β):

$$\beta = V_{\text{п}} / V_{\text{ж}},$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пены
 $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости,
использованной для
получения пены.

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.

6

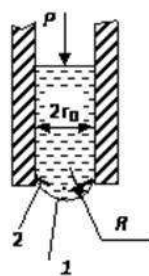
Способы определения поверхностного натяжения жидкостей

Сталагмометрический метод

Метод отрыва кольца

Метод Ребиндера

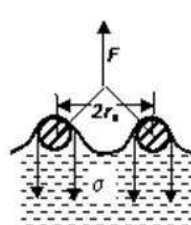
Метод капиллярного поднятия жидкости



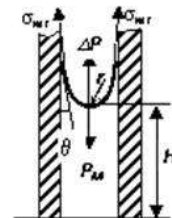
a



b



в



г

Сталагмометрический метод (метод счета капель)

Метод не очень точен, но исключительно прост. Определение поверхностного натяжения проводят посредством счета капель, образующихся при вытекании определенного объема жидкости из сталагмометра, и основан на положении: при вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли (P) в момент отрыва капли равен силе (F), стремящейся удержать каплю.

Сила, стремящаяся удержать каплю, пропорциональна поверхностному натяжению (σ) вытекающей из капилляра жидкости:

$$F = 2\pi \cdot R \cdot \sigma,$$

где: R – радиус капилляра.

Вес, образующейся капли связан с числом капель уравнением:

$$P = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n},$$

где: ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$, V – объем сталагмометра, n – число капель. Так как $V \cdot \rho$ – масса жидкости в сталагмометре, то $V \cdot \rho \cdot g$ – вес жидкости в сталагмометре.

Тогда:

$$2\pi \cdot R \cdot \sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}.$$

Отсюда, поверхностное натяжение жидкости будет равно:

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left(\frac{\rho}{n} \right).$$

Для каждого сталагмометра величина $\frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} = \text{const}$, плотность жидкости определяют из отдельного опыта.

Чтобы исключить характеристики сталагмометра, подсчитывают число капель исследуемой (n_x) и стандартной жидкостей (n_0). В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду, поверхностное натяжение которой известно (σ_0). Тогда:

$$\sigma_x = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_0}.$$

Метод наибольшего давления образования газовых пузырьков (метод Ребиндера)

Этот метод является наиболее удобным, универсальным и точным и основан на положении: наибольшее давление (p), необходимое для отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в жидкость, пропорционально поверхностному натяжению (σ) этой жидкости: $p = k\sigma$, где k – некоторая константа.

Поверхностное натяжение исследуемой жидкости (σ_X) определяют относительным способом: находят наибольшее давление пузырька газа в чистой воде (p_0) и в исследуемой жидкости (p_X). Расчет поверхностного натяжения проводят, измеряя разности высот манометрической жидкости при проскоке газового пузырька в воду (h_0) и в исследуемую жидкость (h_X):

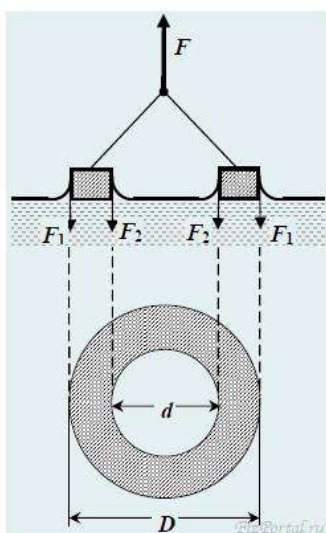
$$\frac{\sigma_X}{\sigma_0} = \frac{p_X}{p_0} = \frac{h_X}{h_0}, \quad \text{отсюда}$$

$$\sigma_X = \sigma_0 \frac{p_X}{p_0} = \sigma_0 \frac{h_X}{h_0},$$

где: σ_0 – поверхностное натяжение воды, которое при данной температуре находят по справочнику.

3

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

$$F_n = \sigma\pi(D + d)$$

Чтобы оторвать кольцо от поверхности жидкости, надо приложить направленную вверх силу F , которая компенсирует силу тяжести mg кольца и силу поверхностного натяжения F_n

$$F = F_n + mg$$

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

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

Метод капиллярного поднятия жидкости

При погружении в жидкость капилляра уровень жидкости, смачивающей стенки капилляра, выше, чем ее аналогичный уровень в широком сосуде. При этом уровень жидкости в капилляре тем выше, чем меньше радиус капилляра. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то жидкость в капилляре будет опускаться.

Высоту капиллярного поднятия (опускания) жидкости в капилляре рассчитывают по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R},$$

где: ρ - плотность жидкости, g - ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$, R - радиус капилляра; θ - краевой угол смачивания.

На практике краевой угол смачивания θ часто не известен. В этом случае принимают, что жидкость полностью смачивает стенки капилляра (полное смачивание), следовательно, $\theta=0^\circ$, $\cos \theta = 1$, тогда уравнение Жюрена приобретает вид:

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

В таком виде уравнение Жюрена используют в практических расчетах для вычисления поверхностного натяжения жидкостей методом поднятия жидкости в капилляре. Отсюда поверхностное натяжение будет равно:

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