

Лекция № 2. Смачивание. Когезия. Адгезия

Явление смачивания. Применение смачивания в технологии очистки воды

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



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

Смачиваемость характеризуется величиной угла смачиваемости (краевого угла)

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.



Правило Антонова:

если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе Ж1/Ж2 равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром

$$\sigma_{\text{ж1/ж2}} = \sigma_{\text{ж1/Г}} - \sigma_{\text{ж2/Г}}$$

задача

Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол - вода после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0288 и 0,0727 Дж/м².

Задача

Порошок кварца и серы осторожно высыпали на поверхность воды. Какое явление можно наблюдать, если краевой угол для кварца 0°, а для серы 78°?



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 фальности

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

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

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

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

задача

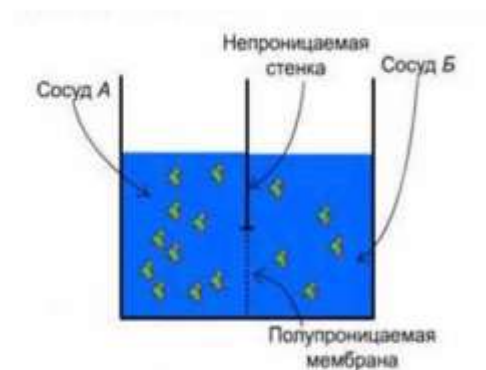
Теплота смачивания твердой поверхности водой составляет 85,415 кДж/кг, а бензолом равна 30,948 кДж/кг. Является ли данная поверхность гидрофильной?

Коэффициент фальности дисперсной фазы $\beta = 3,5$, а теплота смачивания ее водой равна 100,498 кДж/кг. Определите теплоту смачивания данного вещества бензолом. Является ли данная поверхность гидрофильной?

Применение смачивания в технологии очистки воды

Мембранные технологии очистки воды

Важнейшим условием применения мембранной технологии очистки воды – смачивание мембраны.



Когезия. 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 (силы когезии) зависит от расстояния между частицами.



Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях, где расстояние между молекулами (атомами, ионами) малы — порядка нескольких атомов.

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

Когезия характеризуется работой когезии.

Работа когезии

Работа когезии — сила, затраченная на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади.

при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом:

$$W_k = 2\sigma$$

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

Когезию можно характеризовать энергией кристаллической решетки, внутренним давлением, энергией парообразования, температурой кипения, летучестью.

Внутреннее давление можно оценить с помощью **уравнение Ван-дер-Ваальса**.

1) для реальных газов

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT \quad (1)$$

p — внешнее давление; V — мольный объем газа;
 a — постоянная, характеризующая межмолекулярное взаимодействие;
 b — постоянная, отражающая собственный объем моля молекул
 $p_{\text{вн}}$ — внутреннее давление

$$p_{\text{вн}} = \frac{a}{V^2}$$

С учетом внутреннего давления формула (1) примет вид:

$$(p + p_{\text{вн}}) \cdot (V - b) = RT$$

2) Для жидкостей

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(\cancel{p} + p_{\text{вн}}) \cdot (V - b) = RT$$



$$p_{\text{вн}} = \frac{a}{V^2} \quad \text{Учитываем внутреннее давление}$$



$$\underbrace{\frac{a}{V^2}}_{\text{внутреннее давление}} \cdot (V - b) = RT$$

внутреннее давление



Найдем внутреннее давление

$$p_{\text{вн}} = \frac{RT}{V - b}$$

b — постоянная, отражающая собственный объем моля молекул
 $p_{\text{вн}}$ — внутреннее давление



работа когезии определяется энтальпией парообразования

$$\Delta H_n = \Delta G_n + T \Delta S_n$$

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 $T = \text{const}$ $\Delta G_n = 0$

$$\Delta H_n = T \Delta S_n$$

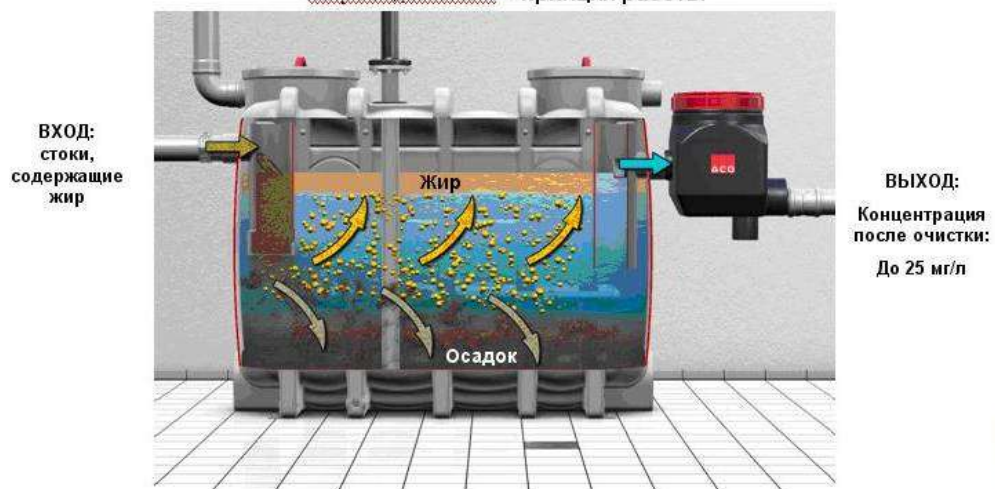
чем больше энтальпия парообразования, т. е. больше работа когезии, а значит и поверхностное натяжение, тем больше его энтропия.

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

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

Применение когезии в водоподготовке

Жироотделители – принцип работы



Подготовка к работе: Сепаратор предварительно заполняется водой.

Сепаратор жира в отстойниках



Адгезия и работа адгезии

Адгезия - слипание поверхностей двух разнородных твердых и/или жидких тел.

Виды адгезии

Между двумя жидкостями



Например: лакирование окрашенной поверхности

Между жидкостью и твердым телом



Например: прилипание капелек воды к стеклу.



Например: окрашивание поверхностей

Между двумя твердыми телами



Например: прилипание пластилина к столу.

Основные понятия адгезии

Адгезив – связующее вещество.

Субстрат - поверхность, на которую наносится адгезив.



= Субстрат (стекло) + адгезив (вода)



= Субстрат (стол) + адгезив (пластилин)

Адгезия — результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Поэтому адгезия является самопроизвольным процессом.

Прочность адгезионной связи характеризуется работой адгезии W_a .

Работа адгезии W_a - работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади. (Дж/м²).

Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь контакта тел S , равна

$$W_s = W_a S$$

S -площадь поверхности контакта, м²

Соотношение между работой адгезии и поверхностным натяжением описывается **уравнением Дюпре:**

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$$

W_a – работа адгезии

$\sigma_{2,1}$ – пов. Натяжение второго тела на границе с газом

$\sigma_{3,1}$ – пов. Натяжение третьего тела на границе с газом

$\sigma_{2,3}$ – межфазное натяжение на границе второго тела с третьим.

Оно отражает закон сохранения энергии при адгезии.

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.

условие растворения фаз:

работа адгезии между взаимодействующими телами должна быть равна или больше среднего значения суммы их работ когезии.

межфазное натяжение зависит от температуры:

1. Если с повышением температуры взаимная растворимость фаз повышается, то межфазное натяжение уменьшается.
2. 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.

Адгезионная прочность W_n

Адгезионная прочность W_n — работа, затраченная на разрушение адгезионного соединения.

$$W_n = W_A + W_{\text{деф}}$$

W_A работа разрыва межмолекулярных связей

$W_{\text{деф}}$ работа деформации

Чем прочнее адгезионное соединение, тем в большей степени подвергаются деформации компоненты системы к моменту ее разрушения.

Стадии образования адгезионной связи

Транспортная стадия

- перемещение молекул адгезива к поверхности субстрата
- Протеканию этой стадии процесса адгезии способствуют повышение температуры и давления
- Лучший контакт между адгезивом и субстратом достигается после тщательной очистки взаимодействующих поверхностей.

Взаимодействие адгезива и субстрата

- 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.



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

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

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

уравнением Дюпре — Юнга

или

$$W_a / \sigma_{2,1} = 1 + \cos \theta$$

$$: 2 \quad \Rightarrow \quad \frac{W_a}{W_k} = \frac{(1 + \cos \theta)}{2}$$

- 1) при $\theta = 0$ $\cos \theta = 1$, $W_a = W_k$, т.е. работа адгезии равна работе когезии смачивающей жидкости;
- 2) при $\theta = 90^\circ$ $\cos \theta = 0$, $W_a = 1/2 W_k$, 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.

Для увеличения смачивания надо

- увеличить работу адгезии
- или уменьшить работу когезии (поверхностное натяжение) жидкости.



Добавить ПАВ



Нагреть жидкость

Лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение или работу когезии.

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

задача

Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли гексан растекаться по поверхности воды, если работа когезии для гексана равна $0,0328 \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии гексана к воде равна $0,0401 \text{ Дж/м}^2$?

Применение адгезии в водоподготовке



Выбор загрузки для напорных фильтров происходит с учетом максимальной адсорбционной адгезии