

1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ.

1.1. Поверхностное натяжение жидкостей и твердых тел.

Образование конденсированной фазы — жидкости или твердого тела происходит под действием сил взаимного притяжения между частицами. Чем сильнее такое взаимодействие, тем меньше энергия Гиббса системы. В поверхностном слое конденсированной фазы, граничащей с газом или вакуумом, число партнеров, с которыми взаимодействуют частицы, меньше, чем во внутренних областях фазы, и, следовательно, энергия Гиббса поверхностного слоя выше, чем внутренних областей фазы. Эта избыточная энергия Гиббса. ($G_{\text{нов}}$), отнесенная к единице поверхности, получила название поверхностного натяжения (σ):

$$\sigma = G_{\text{нов}} / S \quad (1)$$

где S -площадь поверхности фазы. Поверхностное натяжение выражается в Дж/м² в СИ. Поверхностное натяжение возникающее на границе двух жидкостей численно равно силе, действующей в плоскости, касательной к поверхности жидкости на единицу длины контура, ограничивающего эту поверхность. Измеряется в дин/см. Поверхностное натяжение также измеряют работой, которую нужно затратить на увеличение поверхности жидкости на 1 см². Из сказанного ясно, что поверхностное натяжение тем выше, чем сильнее взаимодействия между молекулами или другими частицами, формирующими фазу. У твердых тел поверхностное натяжение должно быть, как правило, выше, чем у жидкостей. Некоторые примеры приведены в табл. 1.

В жидкостях и твердых телах поверхностное натяжение проявляется по-разному, поскольку жидкость в отличие от твердого тела может достаточно легко изменять свою поверхность. Ниже рассмотрены явления, связанные с поверхностным натяжением жидкостей.

Таблица 1. Поверхностное натяжение некоторых веществ на границе с воздухом.

ВЕЩЕСТВО	T, K	$\sigma 10^3, \text{Дж} / \text{м}^2$	ВЕЩЕСТВО	T, K	$\sigma 10^3, \text{Дж} / \text{м}^2$
He (ж)	3	0,22	H ₂ O (т)	270	120,0
N ₂ (ж)	80	8,27	Hg (ж)	298	473,5
C ₆ H ₁₂ (ж)	298	17,9	MgO (т)	298	740
C ₆ H ₆ (ж)	298	28,2	Al (т)	298	1909
HCOO (ж)	298	36,6	Fe (т)	298	39599
H ₂ O (ж)	298	72,0	W (т)	298	6814

Прежде всего заметим, что в отсутствие каких-либо других воздействий жидкость стремится уменьшить свою поверхность, поскольку это приводит к уменьшению энергии Гиббса. Именно поэтому жидкость стремится принять форму сферической капли, так как из всех мыслимых фигур шар имеет наименьшую при заданном объеме поверхность. Такую же форму принимает пузырек газа в жидкости. Стремление жидкостей стянуть свою поверхность, сделать ее минимальной может рассматриваться как некоторая сила, действующая вдоль поверхности, и в связи с этим поверхностное натяжение можно определить как силу, стягивающую поверхность и отнесенную к единице длины.

Таблица 2. Поверхностное натяжение жидкостей по отношению к воздуху.

жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{дин/см}$	жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{дин/см}$
Этиловый спирт	0	24,0	Анилин	20	42,9
	20	22,0	Глицерин	20	63,0
	50	19,8	Вода	20	72,5
бензол	20	27,7	Ртуть	20	471,6

Поверхностное натяжение индивидуальных жидких веществ убывает по линейному закону с повышением температуры и становится равным нулю при критической температуре.

1.2 Смачивание.

С поверхностными явлениями тесно связано поведение жидкости на границе с твердым телом. Известно, что в некоторых случаях жидкость способна растекаться по поверхности твердого тела тонким слоем. Так ведет себя, например, вода на поверхности чисто вымытого стекла. В этом случае говорят, что жидкость смачивает твердое тело. В других случаях та же вода на поверхности стекла или фарфора, загрязненной жиром, собирается в капли и не смачивает поверхность. Очевидно, что явление смачивания обусловлено процессами взаимодействия на поверхности раздела жидкости и твердого тела между собой и с газовой фазой. При смачивании жидкость приобретает большую поверхность раздела как с твердым телом, так и с газовой фазой. В то же время она закрывает поверхность раздела твердое тело — газ. Если обозначить поверхностное натяжение на границе с газовой фазой для твердого тела и жидкости соответственно $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$, а избыточную поверхностную энергию на границе твердое тело — жидкость $\sigma_{тж}$, то изменение энергии Гиббса при растекании жидкости по поверхности твердого тела S составит:

$$\Delta G = (\sigma_{жг} + \sigma_{тж} - \sigma_{тг})S \quad (2)$$

Очевидно, что смачивание должно иметь место, если выполняется неравенство

$$\sigma_{жс} + \sigma_{сж} - \sigma_{тс} < 0 \quad (3)$$

В противоположном случае смачивания не будет. Из этого неравенства следует, что одним из факторов, определяющих смачиваемость, является величина $\sigma_{тс}$, причем, чем ниже ее значение, тем

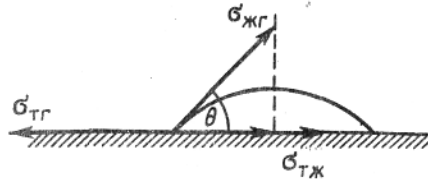


Рис. 1. Силы поверхностного натяжения, действующие на каплю, находящуюся на частично смачиваемой поверхности.

благоприятнее условия для смачивания. В то же время величина $\sigma_{тс}$ тем ниже, чем сильнее взаимодействие между частицами, составляющими поверхности твердого тела и жидкости. Вода смачивает поверхность стекла, образованную силикатами, благодаря возникновению водородных связей с атомами О поверхности стекла. Стекло, покрытое тончайшим слоем гидрофобных молекул жира, плохо взаимодействующих с водой, не смачивается.

Смачивание может быть ограниченным, т. е. капля растекается лишь до некоторого предела, при котором силы поверхностного натяжения на трех границах раздела фаз уравниваются друг друга (рис. 1):

$$\sigma_{тс} = \sigma_{тж} + \sigma_{жс} \cos \theta \quad (4)$$

где θ — краевой угол, образованный поверхностью твердого тела и касательной к поверхности капли в точке ее контакта с твердым телом.

1.3 Смачивание в сообщающихся сосудах.

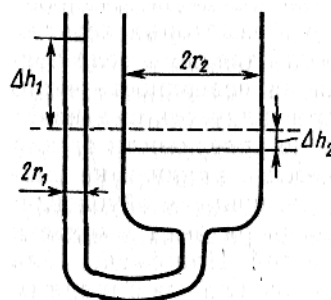


Рис. 2 Поднятие столба жидкости по узкому смачиваемому сосуду.

Своеобразные явления, обусловленные смачиванием, возникают в сообщающихся сосудах. Если эти сосуды имеют разные диаметры, то переход

жидкости из одного сосуда с другой сопровождается изменением поверхности раздела твердое тело (стенка сосуда) — жидкость и равным по величине, но противоположным по знаку изменением поверхности раздела твердое тело — газ (рис. 2). Если обозначить через Δh_1 изменение высоты столба жидкости в сосуде меньшего радиуса (r_1), а через Δh_2 — изменение высоты столба жидкости в сосуде большего радиуса (r_2), то, в силу сохранения общего объема жидкости,

$$\pi r_1^2 \Delta h_1 + \pi r_2^2 \Delta h_2 = 0 \quad (5)$$

а изменение поверхности раздела твердое тело — жидкость

$$\Delta S_{\text{мжс}} = 2\pi r_1 \Delta h_1 + 2\pi r_2 \Delta h_2 = 2\pi r_1 \Delta h_1 - 2\pi r_2 \Delta h_1 \frac{r_1^2}{r_2^2} = 2\pi r_1 \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \Delta h_1 \quad (6)$$

Наиболее выпукло описываемые явления проявляются, если сообщающиеся сосуды имеют резко различающиеся радиусы $r_1 \ll r_2$. В этом случае

$$\Delta S_{\text{мжс}} \approx 2\pi r_1 \Delta h_1 \quad (7)$$

Следовательно, изменение энергии Гиббса в результате перемещения жидкости из одного сосуда в другой составит

$$\Delta G = \Delta S_{\text{мжс}} \sigma_{\text{мжс}} + \Delta S_{\text{мг}} \sigma_{\text{мг}} = \Delta S_{\text{мжс}} (\sigma_{\text{мжс}} - \sigma_{\text{мг}}) = 2\pi r_1 \Delta h_1 (\sigma_{\text{мжс}} - \sigma_{\text{мг}}) \quad (8)$$

Поскольку при постоянных давлении и температуре самопроизвольно протекает процесс с $\Delta G < 0$, в случае если

$$\sigma_{\text{мжс}} - \sigma_{\text{мг}} < 0 \quad (9)$$

Δh_1 положительно, т. е. жидкость будет самопроизвольно подниматься по узкому сосуду. Поскольку $\sigma_{\text{жсг}} > 0$, выполнение неравенства (3) автоматически означает выполнение неравенства (9), т. е. смачивающие жидкости будут подниматься в узком сосуде. Этот подъем будет происходить до тех пор, пока сила, создаваемая поверхностным натяжением, не будет равна:

$$F = \frac{d\Delta G}{d\Delta h_1} = -2\pi r_1 (\sigma_{\text{мжс}} - \sigma_{\text{мг}}) \quad (10)$$

не будет уравновешена гидростатическим давлением столба жидкости

$$\pi r_1^2 \Delta h_1 \rho g = 2\pi r_1 (\sigma_{\text{мг}} - \sigma_{\text{мжс}}) \quad (11)$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести. Следовательно,

$$\Delta h_1 = \frac{2(\sigma_{\text{мг}} - \sigma_{\text{мжс}})}{r_1 \rho g} \quad (12)$$

Вместе с (4) это приводит к соотношению

$$\Delta h_1 = \frac{2\sigma_{\text{жсг}} \cos \theta}{r_1 \rho g} \quad (13)$$

и, если θ близко к 0 (хорошее смачивание), — к соотношению

$$\Delta h_1 = \frac{2\sigma_{\text{жсг}}}{r_1 \rho g} \quad (14)$$

При малых r_1 эта высота может быть велика, т. е. по узким капиллярам смачивающая жидкость может подниматься на значительную высоту. Так, например, в капилляре с $r_1 = 10^{-4}$ см вода может подняться на высоту 15 м. Капиллярное поднятие играет большую роль в природе: оно обеспечивает

подъем глубинных вод в грунтах и почвах к корневым системам растений, а также подъем соков в стволах деревьев.

Все сказанное в равной мере относится и к несмачивающим жидкостям, но в этом случае $\Delta h_1 < 0$, т. е. уровень жидкости в узком сосуде ниже, чем в широком.

1.4 Образование пересыщенных систем.

Еще одно важное физико-химическое явление, связанное с существованием избыточной поверхностной энергии,— это образование пересыщенных систем. При закипании жидкости образуются пузырьки (зародыши) газовой фазы в толще жидкости. Конденсация пара начинается с образования капель жидкости — зародышей жидкой фазы. Чтобы началось замерзание жидкости или выпадение твердого вещества из его насыщенного раствора, должны появиться кристаллы замерзающей жидкости или растворенного вещества— зародыши твердой фазы. Первоначальный размер зародышей новой фазы очень мал, следовательно, они имеют высокую по отношению к их объему поверхность и тем самым значительную избыточную поверхностную энергию. Это затрудняет их образование. Поэтому в определенных условиях пар может быть охлажден до температуры, существенно более низкой, чем температура конденсации, т. е. может образоваться пересыщенный пар. Аналогично, жидкость в ряде случаев может быть нагрета выше температуры кипения, т. е. может быть получена перегретая жидкость. Точно так же возможно охлаждение жидкости ниже температуры замерзания, т. е. образование переохлажденной жидкости. При охлаждении раствора твердого вещества, растворимость которого падает с уменьшением температуры, можно без выпадения осадка растворенного вещества понизить температуру ниже той, при которой раствор становится насыщенным, т. е. получить пересыщенный раствор.

Общей чертой пересыщенных систем является их неравновесность. Стоит тем или иным путем снять затруднения при образовании новой фазы, как немедленно начнется интенсивное ее образование. Например, если в перегретую жидкость бросить стеклянный капилляр, содержащий пузырьки воздуха, затруднения, связанные с образованием зародышей газовой фазы, исчезают, и жидкость бурно вскипает. Кристалл растворенного вещества (затравка), помещенный в пересыщенный раствор, приводит к интенсивной кристаллизации этого вещества.

Проведем количественное рассмотрение вопроса на примере перегрева жидкости. Кипение жидкости начинается при такой температуре, когда давление пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Давление насыщенного пара над плоской поверхностью определяется соотношением (12.42). При формировании сферического пузырька в толще жидкости при той же температуре изменение Гиббса при переходе dn молей жидкости в газовую фазу составит:

$$dG_n = -G^{ж} dn + (G^0 + RT \ln p) dn + \sigma dS \quad (15)$$

где p — равновесное давление пара над вогнутой поверхностью пузырька. Учитывая, что

$$dS = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr \quad (16)$$

(r — радиус пузырька), а

$$dV_n = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr \quad (17)$$

а также принимая во внимание, что $dV_n - Vdn$, (17.6) может быть записано в виде

$$d\dot{G}_n = dn(-G^{ж} + G^0 + RT \ln p + 2V \sigma/r) \quad (18)$$

Равновесие между жидкостью и пузырьком пара наступит, если $dG_n = 0$.

Отсюда с учетом при равновесии

$$-RT \ln p^0 + RT \ln p + 2V \sigma/r = 0 \quad (19)$$

откуда

$$p = p^0 \exp(-2V \sigma/rRT) \quad (20)$$

Это уравнение, описывающее зависимость давления пара в пузырьке газа от радиуса пузырька, т. е. от кривизны поверхности, известно как уравнение Кельвина. Для давления пара над сферической каплей жидкости аналогичный вывод приводит к уравнению Кельвина в виде

$$p = p^0 \exp(2V \sigma/rRT) \quad (21)$$

Из (20) следует, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью ниже, чем над плоской, и при температуре кипения оно будет ниже внешнего давления, т. е. закипание жидкости будет затруднено. Достигнуть равенства p и внешнего давления можно путем перегрева жидкости, поскольку, согласно уравнению Клапейрона—Клаузиуса, p^0 растет с увеличением температуры. Например, конденсация воды начинается тогда, когда давление пара превышает в 3—4 раза равновесное значение давления насыщенного пара над плоской поверхностью. При этом диаметр первых образующихся капель составляет 0,8—0,10 нм.

Совершенно аналогично конденсация пара над плоской поверхностью жидкости должна начаться при такой температуре, при которой p^0 становится равным давлению пара. Но при этой температуре, согласно (21), давление пара над каплей выше p^0 и тем самым выше внешнего давления, т. е. образование капель жидкости затруднено. Необходимо понизить температуру ниже температуры конденсации, чтобы значение p , определяемое по (21), достигло значения внешнего давления за счет уменьшения p^0 . Переохлаждение очень чистой воды может достигать -40°C .

1.5 Поверхностное натяжение дифильных веществ.

Растворение многих органических веществ—мыл, детергентов (моющие средства), спиртов, аминов, жирных кислот —в воде даже в малых концентрациях влечет за собой значительное понижение поверхностного

натяжения; эти вещества поверхностно-активные по отношению к воде. Такие вещества обычно дифильны, т. е. молекулы их построены из двух частей — полярной (гидрофильной) группы ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), имеющей сродство к воде, и неполярного углеводородного радикала. На рис. 48 приведены кривые а — с для водных растворов предельных жирных кислот. Поверхностное натяжение растворов во всех случаях значительно ниже поверхностного натяжения чистой воды; способность понижать поверхностное натяжение растворителя, как видно, непрерывно растет с ростом молекулярного веса кислот. Траубе (1891) установил, что в гомологическом ряду жирных кислот при удлинении цепи на группу CH_2 поверхностная активность ($\Delta\sigma/c$) возрастает в 3—3,5 раза.

Кривые зависимости поверхностного натяжения от концентрации хорошо описываются эмпирическим уравнением Б. И. Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac) \quad (22)$$

где $d\sigma$ — разность поверхностного натяжения чистого растворителя (σ_0) и раствора (σ) с концентрацией c и B — постоянные, значения которых находят из опыта; константа B одинакова для всего гомологического ряда, а константа A изменяется в гомологическом ряду в соответствии с правилом Траубе.

Понижению σ в растворах поверхностно-активных веществ обусловлено повышением их концентрации в поверхностном слое раствора — адсорбцией. Количественное соотношение между величиной адсорбции Γ , т. е. избытком растворенного вещества (в моль на 1 см^2 поверхности) и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора $d\sigma/dc$, определяется уравнением изотермы адсорбции Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} * \frac{d\sigma}{dc} \quad (23)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Уравнение Гиббса можно вывести следующим образом. Пусть имеется раствор с концентрацией c моль/л и поверхностным натяжением σ эрг/см². Допустим, поверхность раствора на границе с паром будет S см², и содержит избыток растворенного вещества 1 моль. Тогда $\Gamma = 1/S$ моль/см². Если из объема раствора перевести в поверхность раздела фаз бесконечно малое количество вещества dc , то поверхностное натяжение раствора изменится от этого на $d\sigma$; свободная поверхностная энергия уменьшится на

$$dF = Sd\sigma = \frac{1}{\Gamma} d\sigma$$

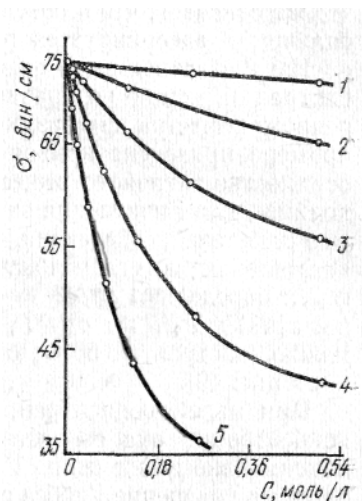


Рис.3 Поверхностное натяжение водных растворов карбоновых кислот:

- 1- муравьиная кислота; 2-уксусная; 3-пропионовая; 4-масляная;
5-изовалериановая.

Это изменение поверхностной энергии должно быть равно осмотической работе удаления из раствора того же количества растворенного вещества: $dA = Vd\pi$ (где V — объем раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, $d\pi$ — изменение осмотического давления). Приравнявая $dF = dA$, получим $\frac{d\sigma}{\Gamma} = -Vd\pi$. Для разбавленных растворов, к которым применим закон Вант-Гоффа ($\pi = cRT$ следует $d\pi = RTdc$. Учитывая, что $V = 1/c$, можно написать

$$\frac{d\sigma}{\Gamma} = -RT \frac{dc}{c} \text{ или } \Gamma = -\frac{c}{RT} * \frac{d\sigma}{dc} \quad (24)$$

Величина $d\sigma/dc$ называется поверхностной активностью; в честь Гиббса ее называют — гиббс, размерность эрг- см/моль.

Как следует из (3), если $d\sigma/dc < 0$, то $\Gamma > 0$, т. е. растворенное вещество, понижающее поверхностное натяжение, адсорбируется положительно (концентрация его в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора). Наоборот, для поверхностно-неактивных веществ $d\sigma/dc > 0$, и $\Gamma < 0$, т. е. адсорбция отрицательна — концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме; это же означает, что в поверхностном слое концентрация растворителя больше — адсорбируется растворитель (вода).