



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 1. Поверхностное натяжение

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики.
2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ.
3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.
4. Смачивание: иммерсионное, контактное. Количественные характеристики смачивания.

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

Поверхности раздела фаз – слой, толщиной от одного до нескольких молекулярных диаметров, возникающий на границе раздела фаз.

Существует *5 типов: Т-Г, Т-Ж, Т-Т, Ж-Г, Ж-Ж.*

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

**Поверхность раздела фаз
характеризуется следующими
параметрами:**

- 1. Удельная поверхность фазы $S_{уд}$*
- 2. Свободная поверхностная энергия G_s*
- 3. Поверхностное натяжение σ*

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

1. *Удельная поверхность фазы* $S_{\text{уд}}$ – это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе:

$$S_{\text{уд}} = S / V \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = S / m$$
$$[\text{м}^2/\text{м}^3 = 1/\text{м} \quad \text{или} \quad \text{м}^2/\text{кг}]$$

Она зависит от кривизны поверхности и дисперсности фаз.

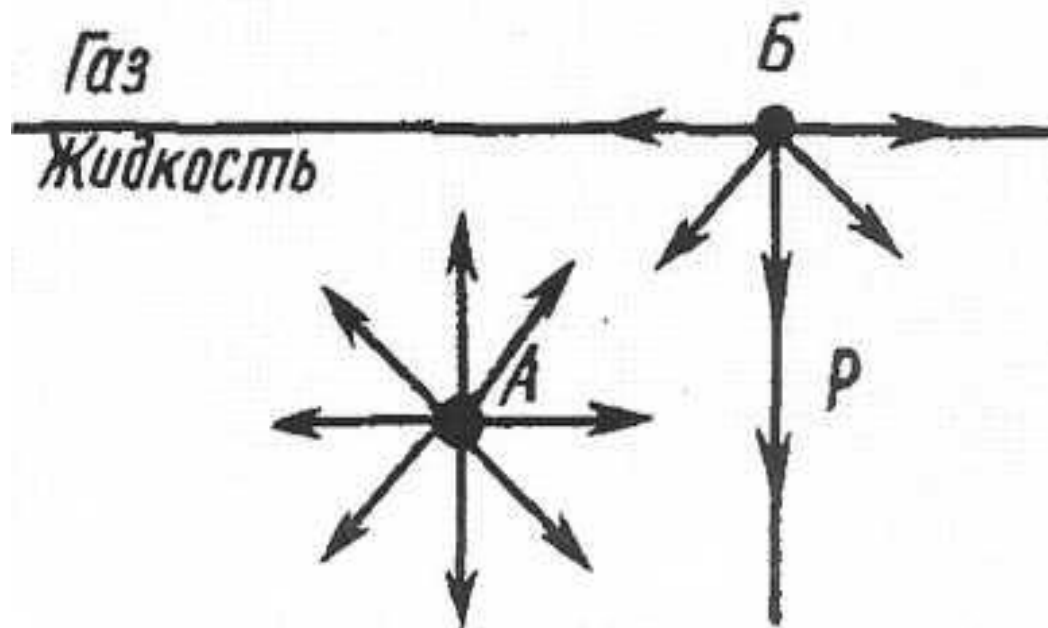
1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

2. *Свободная поверхностная энергия.*

Состояние, в котором находится вещество в поверхностном слое, существенно отличается от его состояния в глубине фазы.

Каждая молекула на поверхности раздела фаз обладает большей энергией по сравнению с «глубинными» молекулами.

Строение поверхностного слоя на границе жидкость-газ



1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

Работа против внутреннего давления, которую необходимо совершить, чтобы увеличить площадь раздела фаз, называется свободной поверхностной энергией. При $T, p = \text{const}$ она совпадает с термодинамической функцией – энергией Гиббса. В этом случае её обозначают G_s .

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

3. *Поверхностное натяжение σ :*

энергетическое толкование

Втягивая поверхностные молекулы внутрь фазы, внутреннее давление стремится уменьшить поверхность до минимума в данных условиях.

Увеличение площади связано с выделением молекул из глубины фазы на поверхность, т.е. совершением работы против сил внутреннего давления. Т.о. G_s прямо пропорциональна S .

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

σ — коэффициент пропорциональности, назван **поверхностным натяжением**. Его физический

смысл: при $S = 1\text{ м}^2$, $\sigma = G_s$, это энергия переноса молекул из объема тела на поверхность.

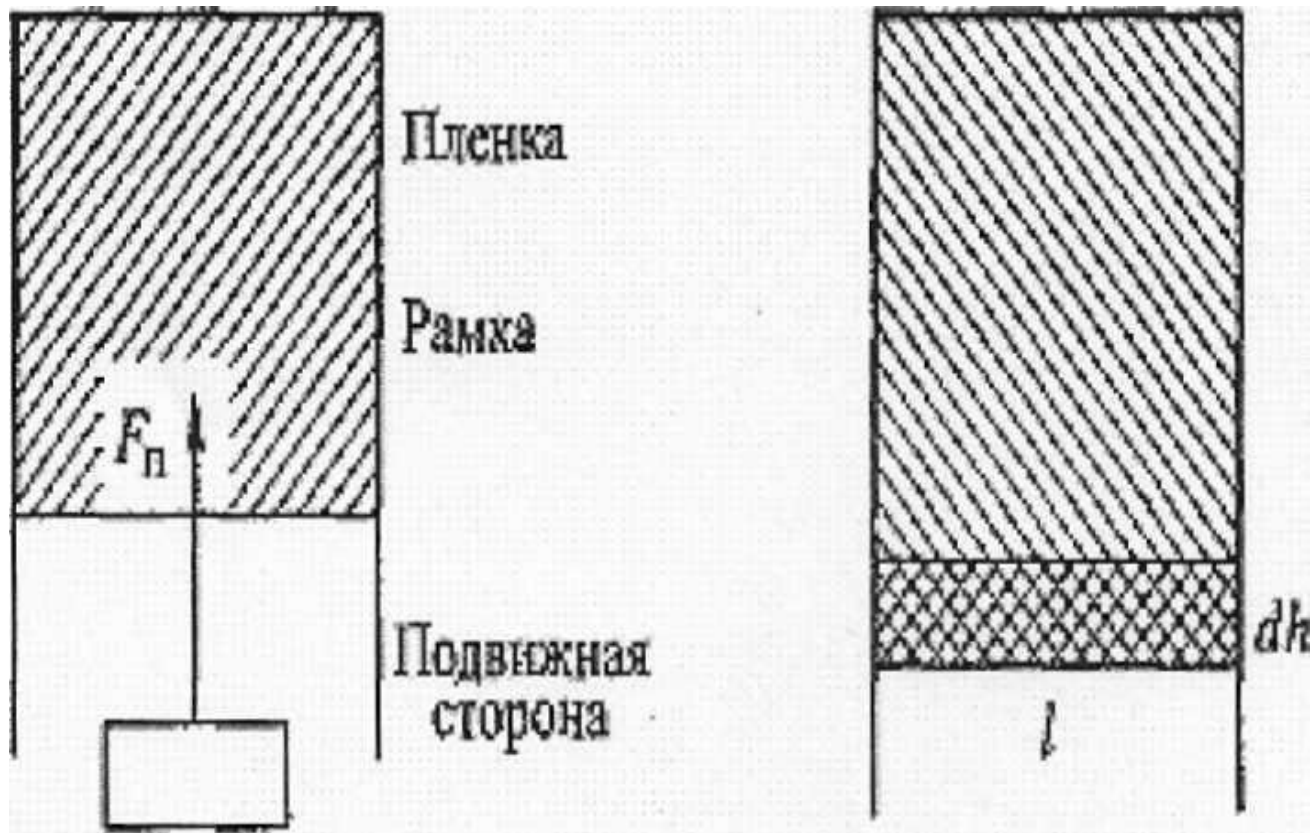
Энергетической единицей σ является Дж/м²

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

Поверхностное натяжение σ : силовое толкование.

В данном случае исходят из модели Дюпре, которая представляет собой проволочную рамку с мыльной пленкой.

Модель Дюпре



1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

Нижняя сторона рамки подвижная, и если ничем не нагружена, поднимется вверх из-за стремления пленки сократиться, т. к. на рамку действует сила поверхностного натяжения F_p . Эту силу можно уравновесить грузиком весом $P = F_p$.

$$\sigma = F_p / 2l \quad [\sigma] = \text{Н/м} = \text{Дж/м}^2$$

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

На практике поверхностное натяжение определяют не рамкой Дюпре, а на основе различных методов, один из которых сталагмометрический (метод подсчета капель, от греч. stalagma – капля).

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

- **Поверхностные явления** - процессы, происходящие на границе раздела фаз, обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя.
- **Физические**, связанные с изменением формы поверхностей раздела фаз $d\sigma = 0$, следовательно $dGs = dS$. К ним относят капиллярные явления, смачивание, прилипание и т.д.
- **Химические**, связанные с изменением химического состава поверхностного слоя $dS = 0$, следовательно $dGs = d\sigma$. К ним относят сорбционные явления.

1. Поверхность раздела фаз и ее количественные характеристики

Значение поверхностных явлений для фармации

- Многие процессы фарм. технологии - испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, гетерогенный катализ, химические реакции на границе раздела фаз протекают на границе раздела фаз.
- Большинство лекарственных форм являются дисперсными системами с большой поверхностью: порошки, таблетки, эмульсии, суспензии, мази и т. д. Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности терапевтического действия лекарств неразрывно связаны исследованиями поверхностных явлений.

2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

Поверхностное натяжение (и поверхностная энергия) зависит от:

- температуры
- природы граничащих сред
- концентрации растворенных веществ

2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

1. *Влияние температуры на поверхностное натяжение.* С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, т.к. среднее расстояние между молекулами увеличивается и потому ослабляются силы, действующие между молекулами. Температура, при которой поверхностное натяжение обращается в ноль, называется критической. При этом исчезает различие между двумя агрегатными состояниями вещества. При температурах, далеких от критической, как показали эксперименты, зависимость близка к линейной.

2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

Для количественных расчетов используют величину $\beta = d\sigma/dT$ – *температурный коэффициент поверхностного натяжения*. Она не является постоянной величиной, имеет отрицательное значение.

ΔT	0-30 °С	60-90 °С	210-240 °С
$d\sigma/dT$ для воды	-0,147	-0,181	-0,228

2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

Для упрощенных вычислений обычно используют среднее значение β на достаточно широком интервале. Вдали от критической температуры для многих однокомпонентных неассоциированных жидкостей зависимость имеет вид:

$\sigma = \sigma^0 + \beta(T - T_0)$, где σ и σ^0 – поверхностное натяжение при температуре T и T_0 соответственно.

2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

2. Влияние на поверхностное натяжение природы фазообразующих веществ.

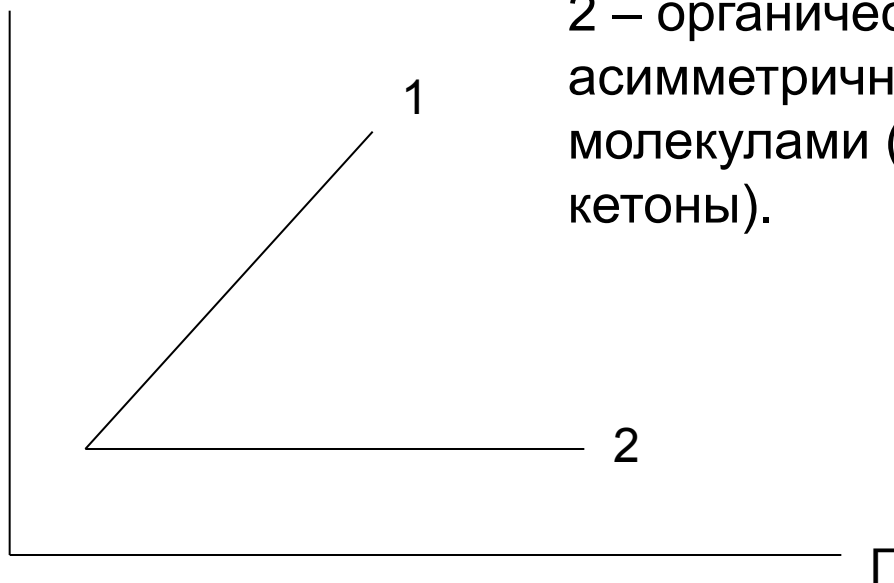
Термином «полярность» Π обозначают интенсивность молекулярных сил сцепления вещества, которая в основном определяется моментом диполя, поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью вещества.

Зависимость поверхностного натяжения от полярности жидкой фазы в системе жидкость – газ определяется природой жидкости.

2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

- 1- жидкости неорганической природы и органические жидкости с симметричными молекулами (ртуть, вода, бензол, тетрахлорид углерода);
- 2 – органические жидкости с асимметричными молекулами (спирты, амины, кетоны).

Поверхностное
натяжение

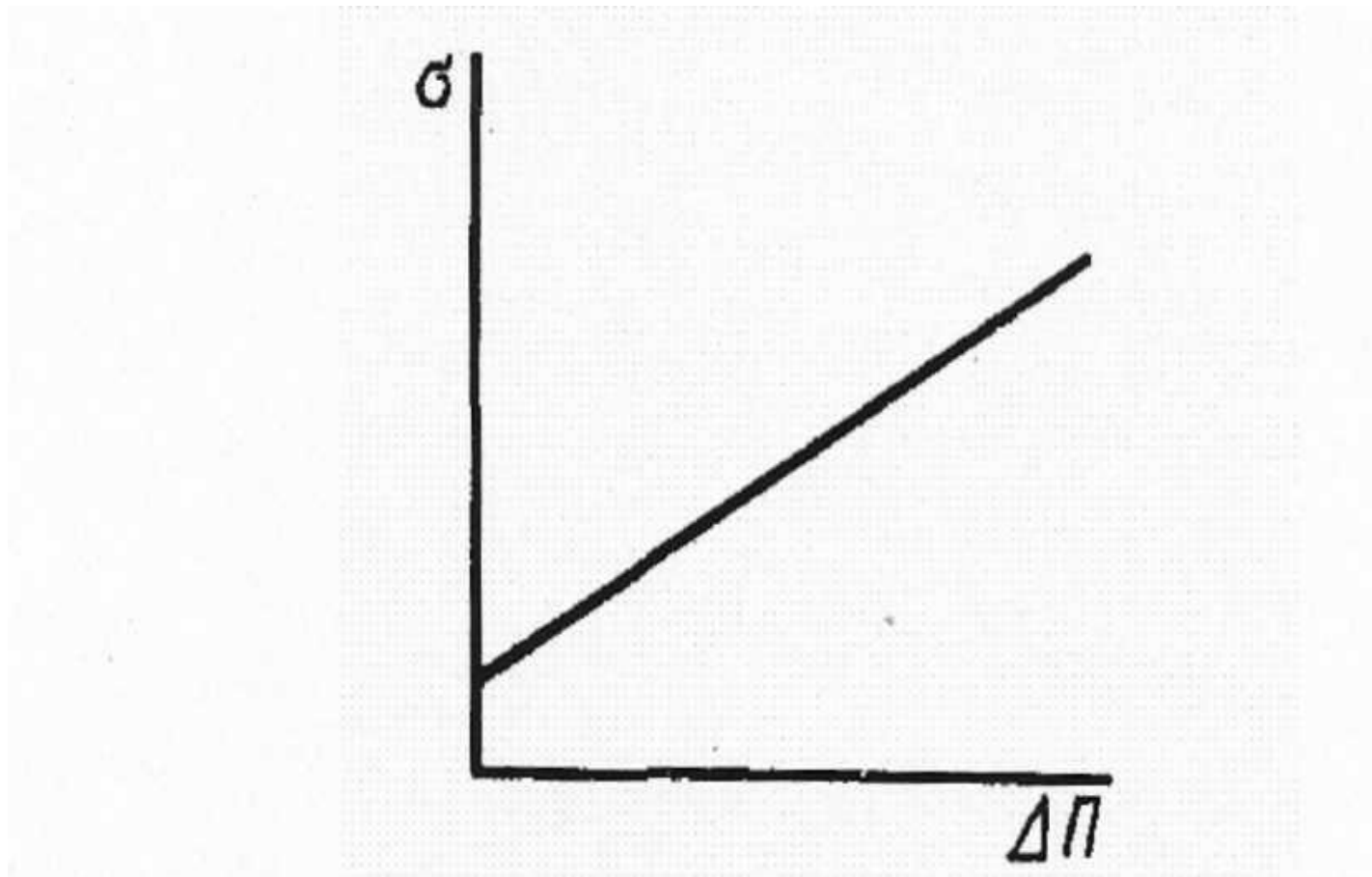


2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

П. А. Ребиндером было показано, что поверхностное натяжение в системах жидкость - газ и жидкость - жидкость определяется главным образом разностью полярностей фаз. Этот вывод обычно формулируют в виде известного *правила Ребиндера*:

- *Чем больше разность полярностей ΔP фаз, тем больше поверхностное натяжение на их границе раздела.*

Зависимость поверхностного натяжения от разности полярностей фаз в системе жидкость-жидкость



2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры, природы граничащих сред, концентрации растворенных веществ

3. *Влияние концентрации на поверхностное натяжение (многокомпонентные системы).*

Поверхностное натяжение растворов, как правило, отличается от σ чистого растворителя.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества при условии $T = \text{const}$ называют ***изотермой поверхностного натяжения.***

3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.

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

Мерой поверхностной активности является $g = d\sigma/dc$. Знак производной $d\sigma/dc$ указывает на характер зависимости σ от c .

3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе

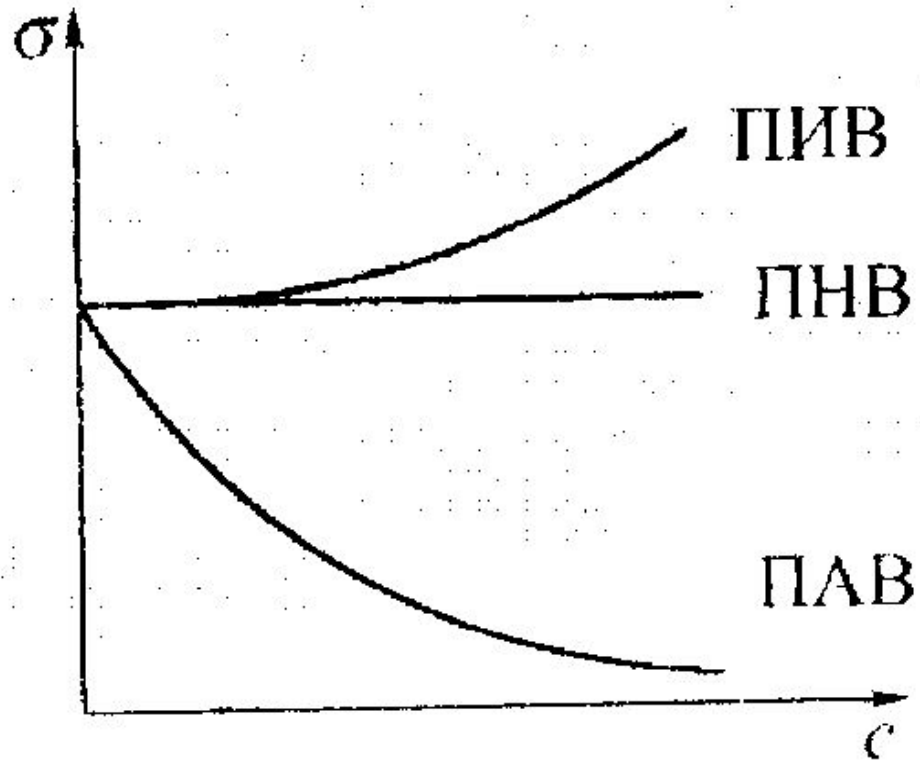
Для водных растворов различают три основных типа изотермы поверхностного натяжения, которые соответствуют трем типам веществ, по-разному влияющим на поверхностное натяжение:

- ПАВ – поверхностно активные вещества – снижают σ . Для них характерно отрицательное значение $d\sigma/dc < 0$. К ним относят амфифильные органические молекулы.

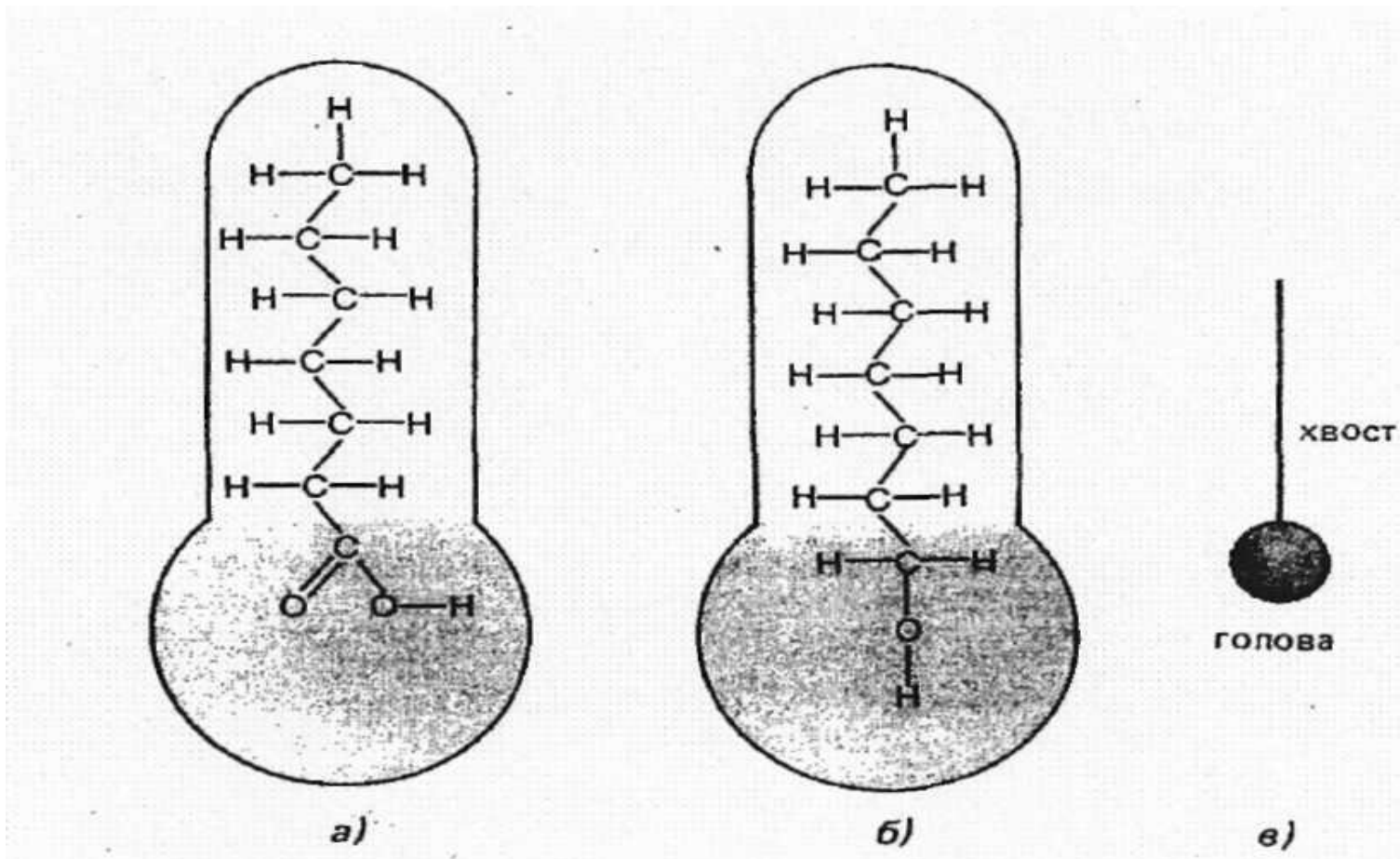
3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.

- ПНВ, поверхностно неактивные вещества – не влияют на σ . $d\sigma/dc=0$. К ним относят органические вещества с большим содержанием полярных групп, например сахара.
- ПИВ, поверхностно инактивные вещества – повышают σ . $d\sigma/dc>0$. К ним относят сильные электролиты.

3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.



Модель молекулы поверхностно-активного вещества: а) строение гептановой молекулы; б) строение гептанового спирта; в) общая модель молекулы ПАВ



3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.

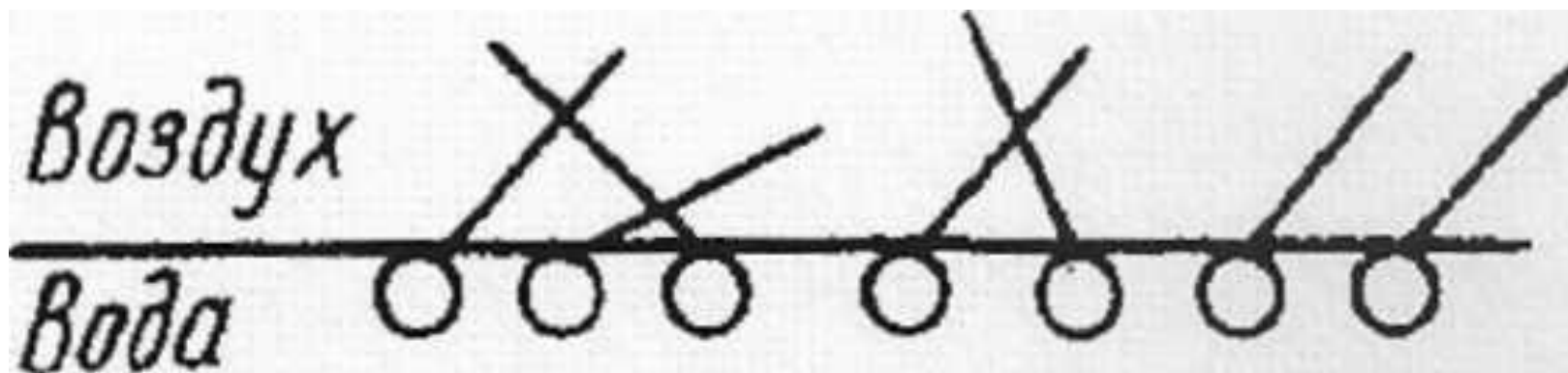
К ПАВ относят органические соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) и неполярных групп (углеводородного радикала).
Неполярная группа является гидрофобной частью молекулы, полярная – гидрофильной.

3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.

Механизм воздействия ПАВ на поверхностное натяжение воды.

Полярные группы («головы») молекул располагаются в водной(полярной) фазе, а гидрофобные радикалы («хвосты») вытесняются из водной среды и переходят в менее полярную фазу, например в воздух. Из-за увеличения взаимодействия ПАВ с соседней фазой снижается результирующая сила, направленная внутрь фазы.

Механизм воздействия ПАВ на поверхностное натяжение



3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.

*Механизм воздействия ПИВ на
поверхностное натяжение воды.*

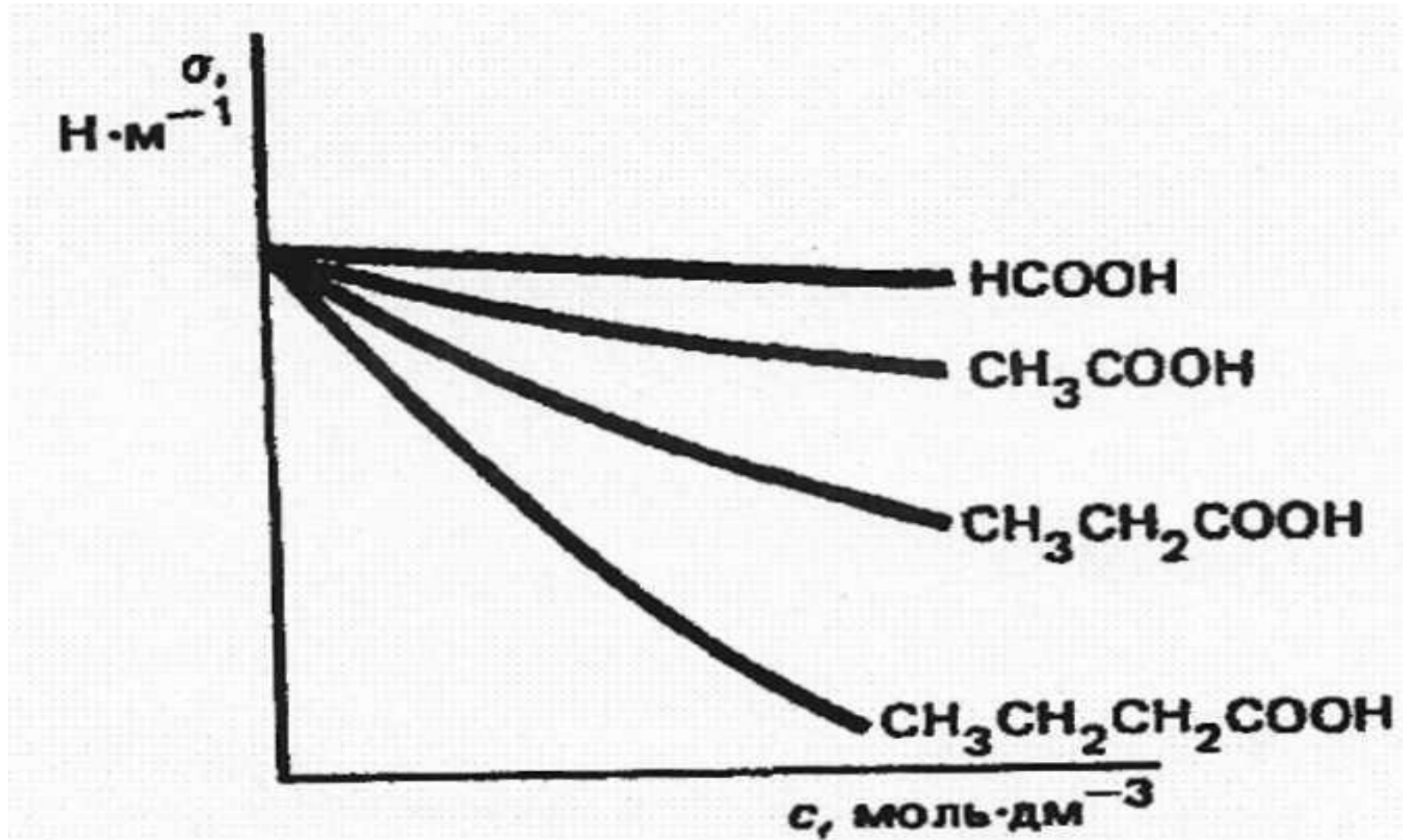
Введение в водный раствор ионов лишь усиливает полярность среды, т.е. увеличивает разность полярностей граничащих фаз и, как следствие, увеличивает поверхностное натяжение.

3. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.

Правило Дюкло-Траубе:

поверхностная активность вещества одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3-3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу — CH_2 — (для разбавленных растворов)

Семейство изотерм поверхностного натяжения для
гомологического ряда жирных кислот



4. Смачивание

Смачивание - разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа Г-Ж.

Адгезией (прилипанием, сцеплением) называют притяжение между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

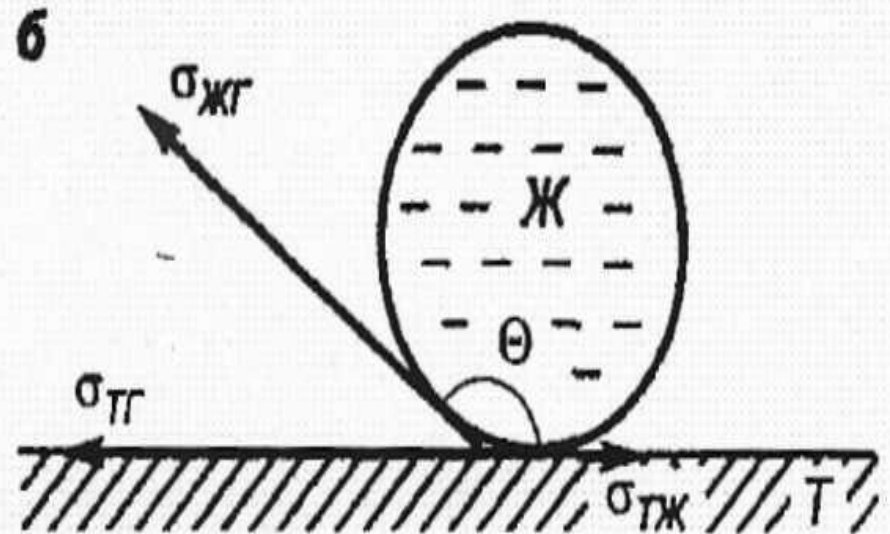
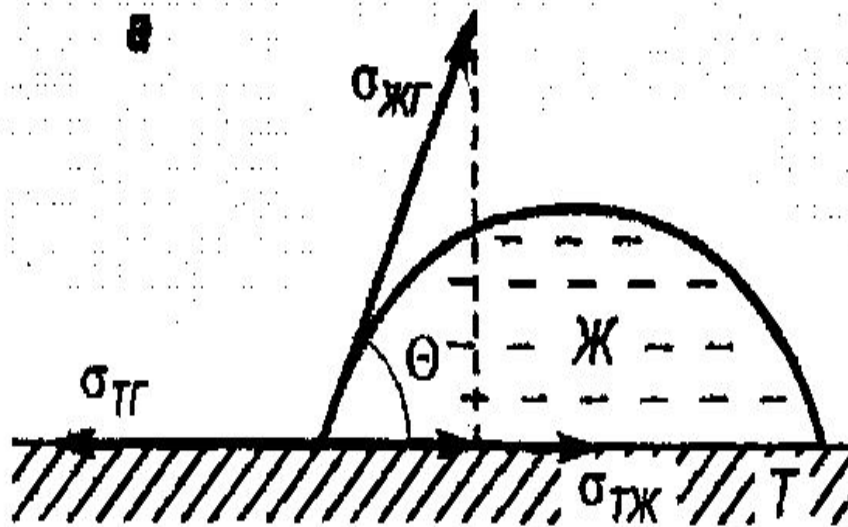
- *иммерсионное смачивание*, имеющее место при полном погружении твердого тела в жидкость; в таком случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело;
- *контактное смачивание*, протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой, газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности)

Иммерсионное смачивание. Количественной характеристикой смачивания является теплота смачивания, которая выделяется при полном погружении твердого вещества в жидкость. Ее экспериментально определяют калориметрическим методом. Выделение теплоты происходит за счет того, что граница типа $T-G$ (с более высокой поверхностной энтальпией) заменяется на границу $G-J$ (с меньшей поверхностной энтальпией). Теплоту смачивания обычно относят к единице поверхности или массы смачиваемого вещества и выражают в $Дж / м^2$ или $Дж / кг$.

4. Смачивание

- *Контактное смачивание.* В этом варианте смачивания помещают каплю жидкости на твердую поверхность. Капля принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения.

Положение капли воды: а) на гидрофильной поверхности; б) на гидрофобной поверхности



Количественной мерой процесса смачивания может служить угол, образованный каплей и твердой поверхностью – краевой угол смачивания Θ .

Считается, что жидкость смачивает поверхность, если $\Theta < 90^\circ$. По этому признаку твердые поверхности разделяются на **гидрофильные** - смачиваются водой и другими полярными жидкостями и **гидрофобные** - избирательно смачиваются неполярными жидкостями.

Капля воды на гидрофобной поверхности без ПАВ, и в его присутствии

