

# КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

*Капиллярными* называются явления, связанные с искривлением поверхности раздела фаз, так как плоская граница (в отсутствие внешних сил) не может существовать. Их можно наблюдать в сосудах, где сказывается кривизна поверхности, то есть когда расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны образующегося мениска жидкости.

## Капиллярное давление

С появлением кривизны поверхности между фазами меняется внутреннее давление тела  $P$ . Это связано с тем, что возникает дополнительное или капиллярное давление  $\Delta P$ . Это дополнительное давление можно представить как равнодействующую сил поверхностного натяжения, направленную в центр кривизны перпендикулярно поверхности. Кривизна поверхности может быть *положительной*, если центр кривизны находится внутри жидкости (выпуклая поверхность) (рис. 1, а) и *отрицательной*, если центр находится вне жидкости (вогнутая поверхность) (1, б).

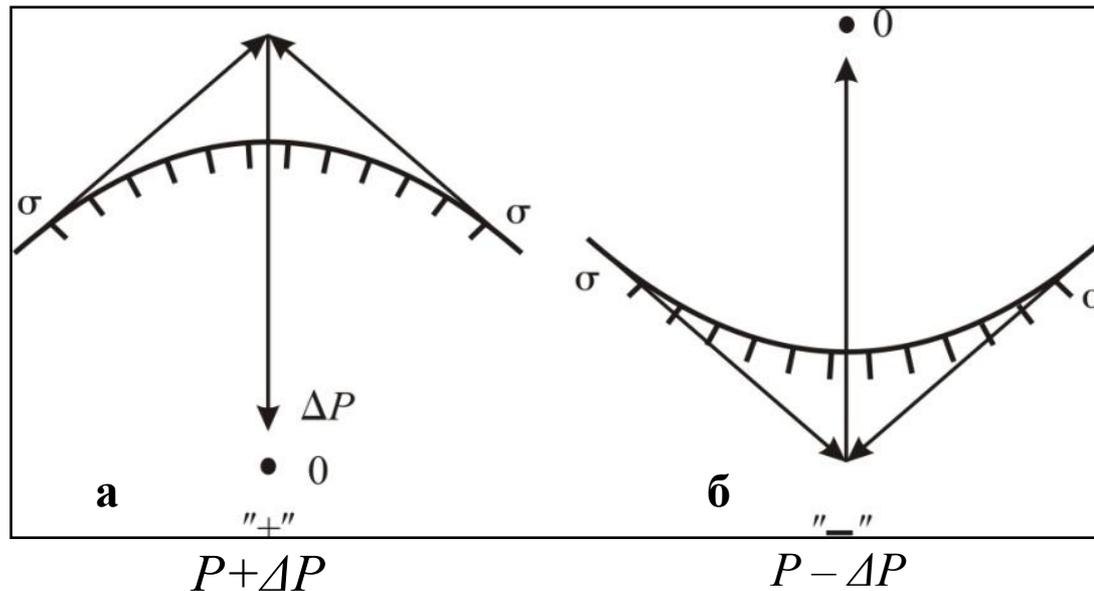


Рис. 1. Схема образования дополнительного давления  $\Delta P$  для поверхностей с положительной (а) и отрицательной (б) кривизной

При положительной кривизне дополнительное давление увеличивает внутреннее давление жидкости, а при отрицательной – уменьшает. В первом случае  $\Delta P$  стремится сжать поверхность, а во втором – ее растянуть.

Изменение объема жидкости в обоих случаях происходит в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии и превращения ее в механическую энергию изменения объема тела  $\delta A V = \Delta P dV$ . Процесс превращения поверхностной энергии в механическую можно описать с помощью объединенного уравнения I и II начал термодинамики. Запишем это уравнение относительно изменения энергии Гельмгольца  $F$ :

$$dF = -s dT - P dV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (1)$$

При постоянных  $T, n, q$  имеем

В состоянии равновесия:

$$dF = -P dV + \sigma dS \quad (2)$$

$$dF = 0$$

$$P = \Delta P = \sigma \frac{dS}{dV} \quad (3)$$

где  $P = \Delta P$  – дополнительное давление, равное разности между давлением тела с плоской и изогнутой поверхностями;  $dS/dV$  – кривизна поверхности

*Для сферической поверхности*

$$S = 4\pi r^2; \quad dS = 8\pi r dr; \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3; \quad dV = 4\pi r^2 dr;$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2}{r} \quad (4)$$

*Для цилиндрической поверхности*

$$S = 2\pi r h; \quad dS = 2\pi h dr; \quad V = \pi r^2 h; \quad dV = 2\pi r h dr;$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{1}{r} \quad (5)$$

Из уравнения (3) видно влияние кривизны на внутреннее давление тела. В случае сферической поверхности получаем:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (6)$$

Уравнение (6) называется уравнением Лапласа, являющимся основой теории капиллярных явлений, в котором  $r$  – радиус кривизны;  $1/r$  – кривизна. Для поверхности неправильной формы используют представление о средней кривизне и уравнение Лапласа имеет вид:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7)$$

На законе Лапласа основан один из самых распространенных методов определения поверхностного натяжения – метод наибольшего давления пузырьков, предложенный П. А. Ребиндером. В методе измеряется давление, при котором происходит проскок газового пузырька из капилляра, опущенного в исследуемую жидкость и стандартную.

### Метод наибольшего давления пузырьков (метод П.А. Ребиндера):

$$\Delta p_o = \frac{2\sigma_o}{r} \quad (8)$$

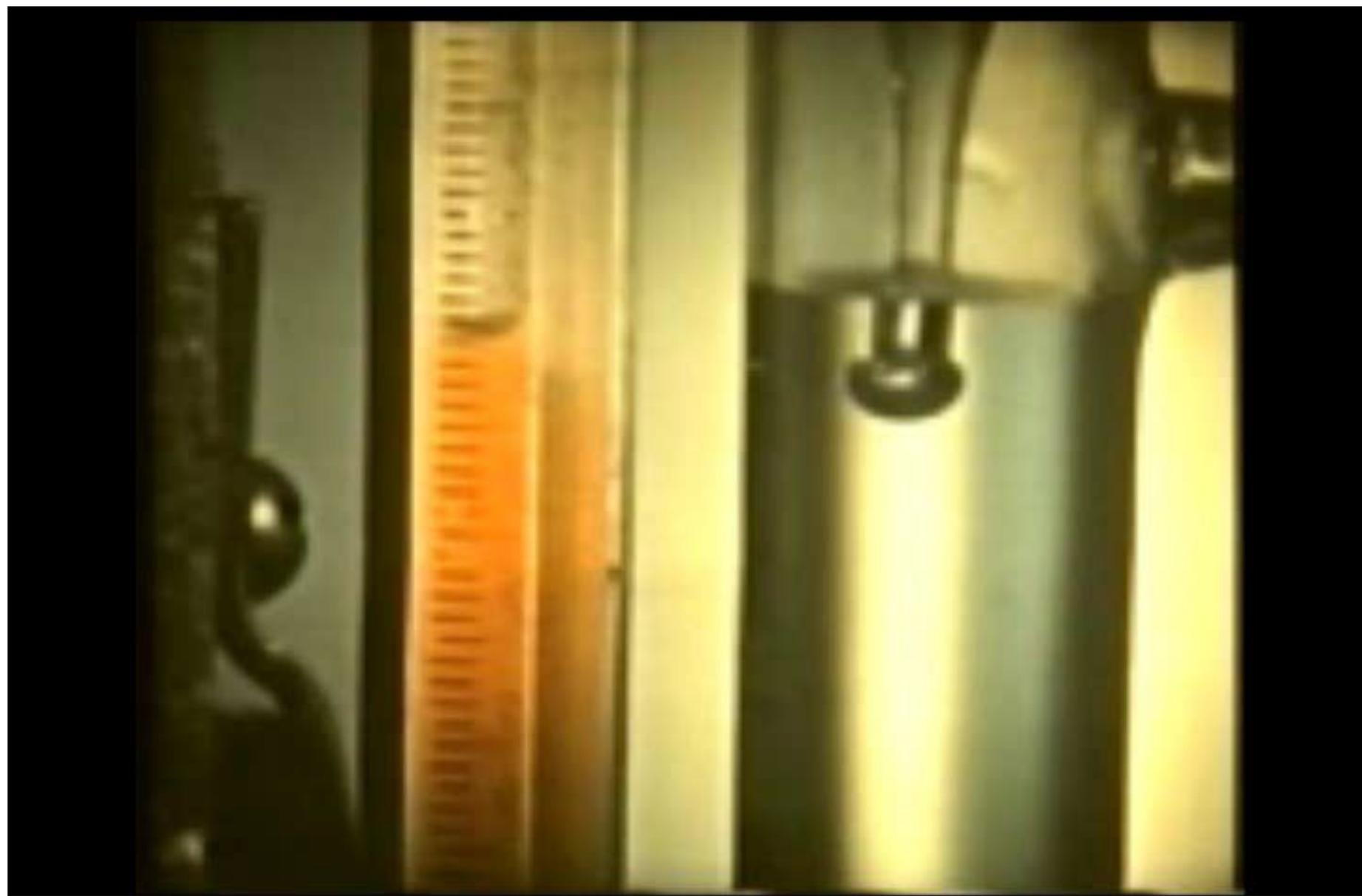
Запишем уравнение Лапласа для воды по уравнению (6)

$$\Delta p_x = \frac{2\sigma_x}{r} \quad (9)$$

и для исследуемой жидкости:

разделим (9) на (8):

$$\sigma_x = \sigma_o \frac{\Delta p_x}{\Delta p_o} \quad (10) \quad \text{– расчетная формула метода Ребиндера}$$



## Капиллярное поднятие

В тонких капиллярных трубках можно наблюдать подъем уровня жидкости, причем чем уже капилляр, тем высота этого поднятия больше. Так, в капиллярах почвы с  $r = 10^{-4}$  см;  $h = 15$  м;  $r = 10^{-5}$  см,  $h = 150$  м;  $r = 10^{-7}$  см,  $h = 15$  км.

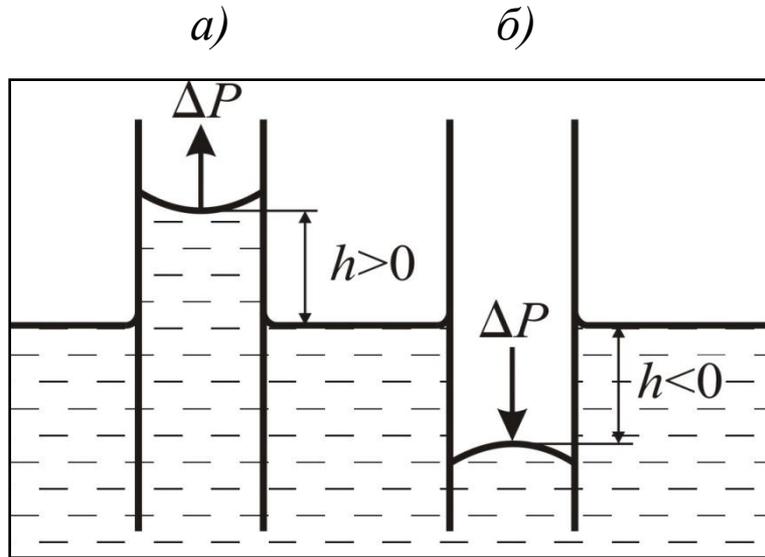


Рис. 2. Капиллярное поднятие жидкости в капилляре при смачивании (а) – положительное капиллярное поднятие; и несмачивании (б) – отрицательное капиллярное поднятие.

положительное капиллярное поднятие ( $h > 0$ )

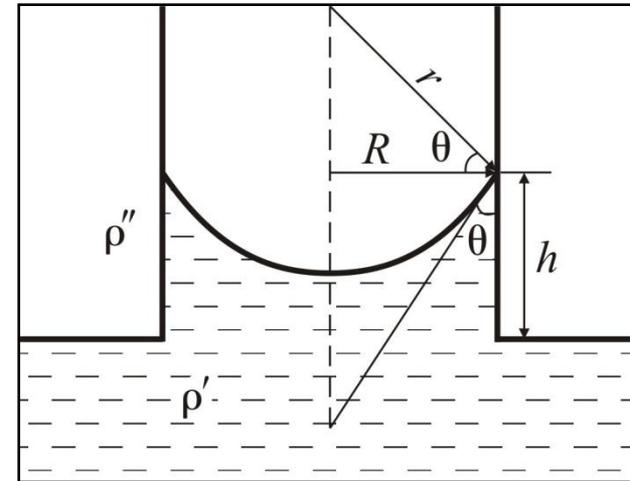


Рис. 3. Связь высоты капиллярного поднятия  $h$  с параметрами капилляра и жидкости

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = h(\rho' - \rho'')g; \quad R = r \cos \theta; \quad r = \frac{R}{\cos \theta}; \quad h = \frac{2\sigma \cos \theta}{Rg(\rho' - \rho'')} \quad (11)$$

Уравнение (11) – формула Жюрена, где  $\rho'$ ,  $\rho''$  – плотности жидкости и воздуха;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $\theta$  – краевой угол смачивания;  $R$  – радиус основания капилляра;  $r$  – радиус кривизны.

Для полного смачивания  $\cos \theta = 1$ , и пренебрегая  $\rho''$  – плотностью воздуха по сравнению с  $\rho'$  – плотностью жидкости, получаем упрощенную формулу Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma}{Rg\rho} \quad (12)$$

Для поднятия воды в стекле применимо уравнение (12), так как  $\theta = 0-5^\circ$ , а  $\cos \theta = 1$ .

Капиллярное давление будет наблюдаться и между погруженными параллельными пластинками (рис. 4). Здесь мениск имеет цилиндрическую форму, для него давление Лапласа будет в два раза меньше:

$$\Delta p = \frac{\sigma}{r} \quad (13)$$

$$h = \frac{\sigma}{rg\rho} \quad (14)$$

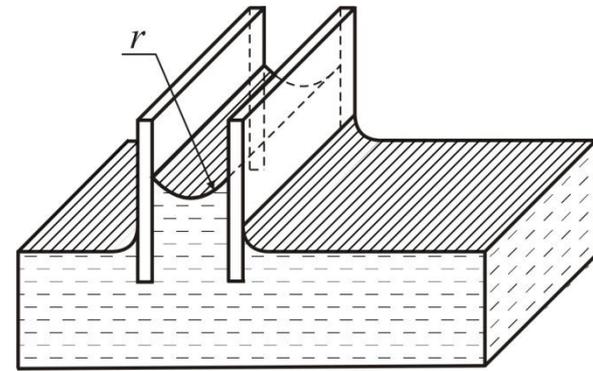


Рис. 4. Капиллярное поднятие жидкости между пластинами

## Метод определения поверхностного натяжения (по высоте капиллярного поднятия)

$$h_0 = \frac{2\sigma_0}{R\rho_0g} \quad (15)$$

Уравнение 12 для стандартной жидкости

$$h_x = \frac{2\sigma_x}{R\rho_xg} \quad (16)$$

Уравнение 12 для исследуемой жидкости

Поделив (16) на (15), имеем расчетное уравнение метода капиллярного поднятия:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{h_x \rho_x}{h_0 \rho_0} \quad (17)$$

# ДИСПЕРСНОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Дисперсность или *раздробленность* вещества  $D$ , является самостоятельным термодинамическим параметром состояния системы.

$$C = K - \Phi + 3 \quad (1)$$

где  $C$  – число степеней свободы;  $K$  – число компонентов;  $\Phi$  – число фаз;  $3$  – число, включающее в себя, кроме переменных внешних параметров (давления и температуры) еще и дисперсность.

*Дисперсность* является одним из основных технологических параметров веществ и материалов во многих производственных процессах.

При выборе аппаратов в химической технологии обязательно учитываются дисперсионные характеристики системы, так как меняя дисперсность в системе, можно повлиять на растворимость вещества, на возможность переходить из одной фазы в другую, на температуру фазовых переходов, на способность вступать в химическую реакцию. Иными словами, дисперсность может повлиять на *реакционную способность веществ*.

В термодинамике, как известно, реакционная способность определяется энергией Гиббса  $\Delta G$ . Связь между энергией Гиббса и дисперсностью в изотермических условиях можно получить с учетом уравнения Лапласа в следующем виде:

$$\Delta G = V \Delta P = \pm \frac{2\sigma V}{r} = 4\sigma D \quad (2)$$

где  $V$  – объем системы;  $\Delta P$  – изменение давления.

## ПРИМЕРЫ

### 1. Процессы испарения-конденсации

$$\Delta G = \int_{P_S}^P V \cdot dP = \int_{P_S}^P \frac{RT}{P} dP; \quad \Delta G = RT \ln P/P_S \quad (3)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $P$  – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью;  $P_S$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

Сопоставляя уравнения (2) и (3), получаем:

$$\ln \frac{P}{P_S} = \pm \frac{2\sigma V}{RT r}; \quad P = P_S e^{\pm \frac{2\sigma V}{RT r}} \quad - \text{Уравнение Томсона-Кельвина} \quad (4)$$

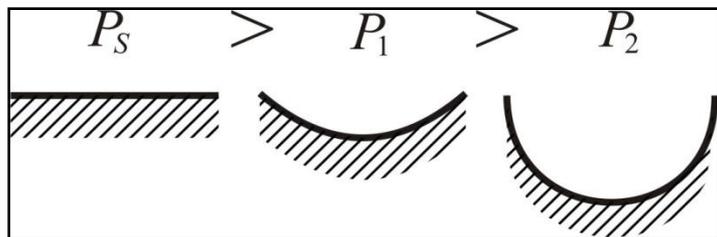


Рис. 1. Иллюстрация различия в давлениях насыщенного пара над ровной  $P_S$  и вогнутыми  $P_1$  и  $P_2$  поверхностями

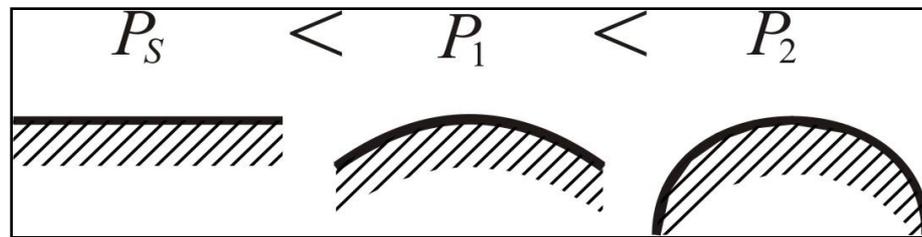
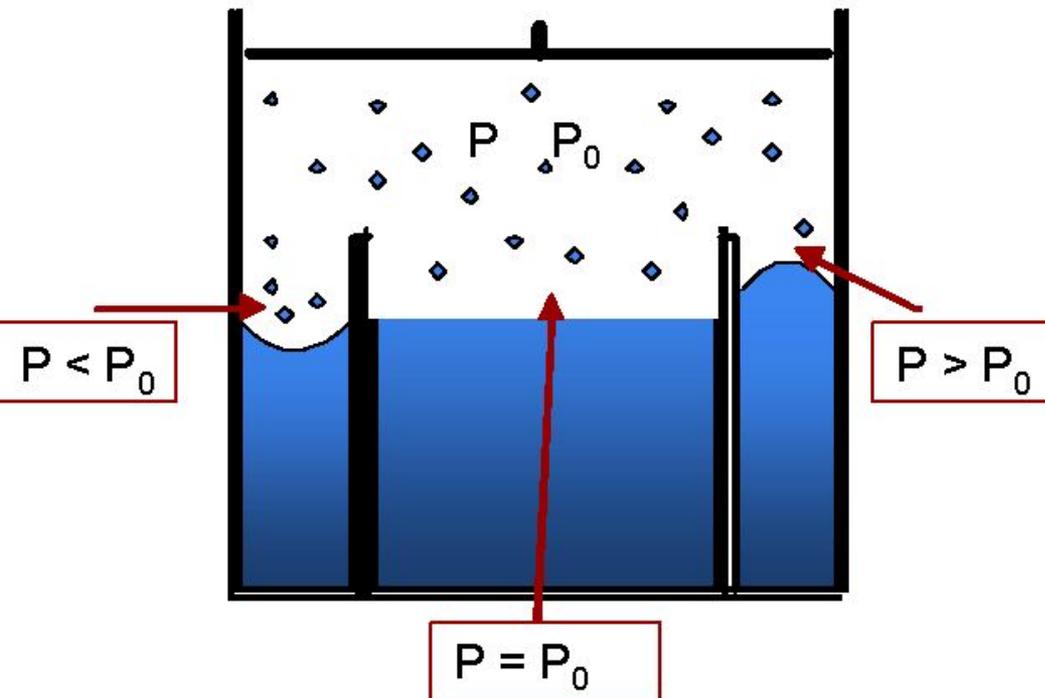


Рис. 2. Иллюстрация различия в давлениях насыщенного пара над ровной  $P_S$  и выпуклыми  $P_1$  и  $P_2$  поверхностями

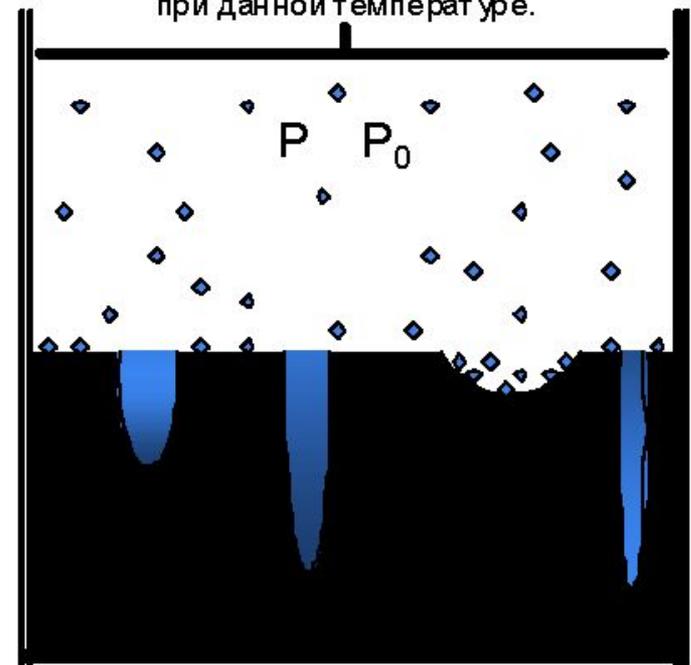
# Капиллярная конденсация

Процесс конденсации пара в порах адсорбента, сопровождающий адсорбцию, называется капиллярной конденсацией.

Конденсация пара на вогнутой поверхности начинается при давлении несколько более низком, чем  $P_0$



Конденсация пара в узких порах наступает при давлении ниже давления насыщенного пара ( $P_0$ ) при данной температуре.



## 2. Процессы растворения

$$\Delta G = RT \ln \frac{x}{x_{\infty}} \quad (5)$$

где  $x$  – растворимость вещества в дисперсном состоянии;  $x_{\infty}$  – растворимость в крупном состоянии.

Аналогично процессу испарения, имеем:

$$\ln \frac{x}{x_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma V}{RT_r} \quad (6)$$

## 3. Температуры фазовых переходов

$$\Delta T = \frac{2\sigma VT_{\infty}}{\Delta H_{\text{ф.п}} r} \quad (7)$$

где  $\Delta T = T_{\infty} - TD$ ;  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  – теплота фазового перехода;  $T_{\infty}$  – температура плавления недиспергированного вещества;  $TD$  – температура плавления диспергированного вещества.

Полученные из диспергированных веществ материалы обладают повышенными структурно-механическими и прочностными свойствами.

#### 4. Возможность вступления в химическую реакцию

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K_D}{K} \quad (8)$$

где  $K_D$  – константа равновесия реакции, когда компоненты находятся в дисперсном состоянии;  
 $K$  – константа равновесия для реагирующих веществ с невысокой дисперсностью.