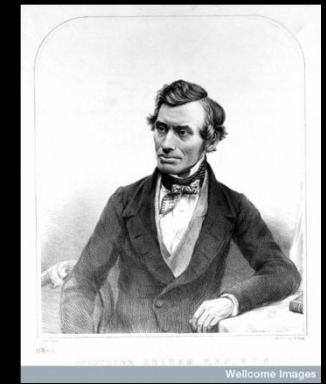


Физическая и коллоидная химия

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ЧАСТЬ 1

Томас Грэм (1805 —1869,)



Впервые использовал термин «коллоид» для описания растворов с необычными свойствами

Обычные растворы
(NaCl , CaCl_2 , сахара)

Прозрачны
(пропускают свет)

Высокое осмотическое давление и скорость диффузии

Растворенное вещество проходит через поры мембраны

Коллоидные растворы
(Крахмала, белков, H_2SiO_3)

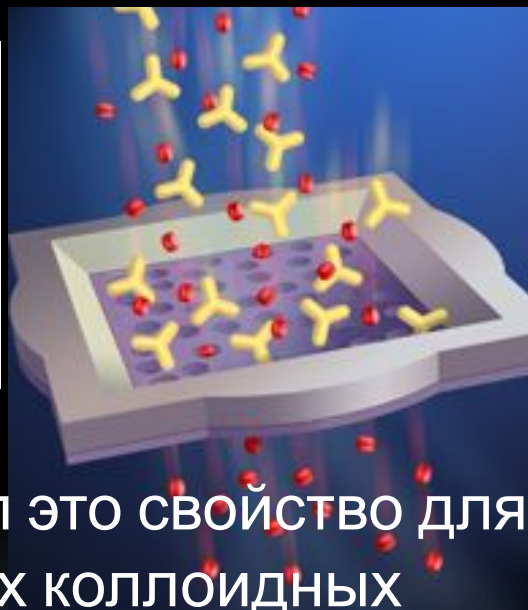
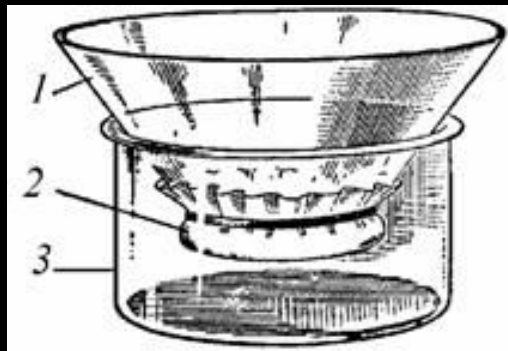
Мутные, опалесцирующие
(рассеивают свет)

Низкое осмотическое давление (почти не определяется) и скорость диффузии

Частицы не проходят через тонкие поры. Раствор можно очистить от низкомолекулярных примесей с²

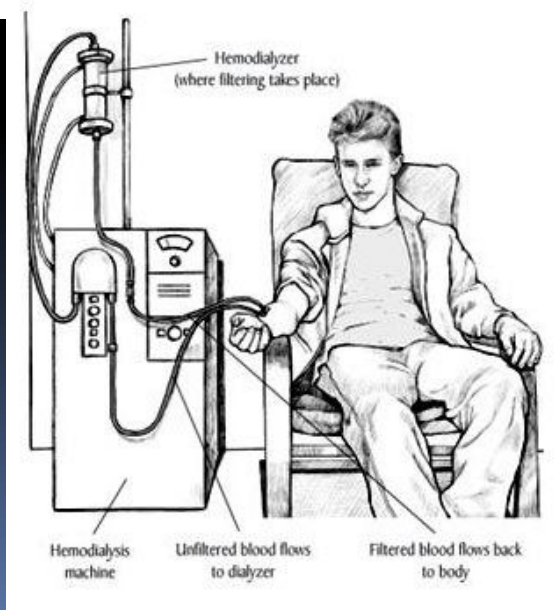
Диализ-способ очистки коллоидного раствора от примесей

Растворенные в воде коллоиды не проходят через тонкопористую мембрану из пергамента, а низкомолекулярные примеси – проходят.



Грэм использовал это свойство для получения чистых коллоидных растворов.

Явление диализа лежит в основе гемодиализа — метода очистки крови в аппаратах «искусственная почка»

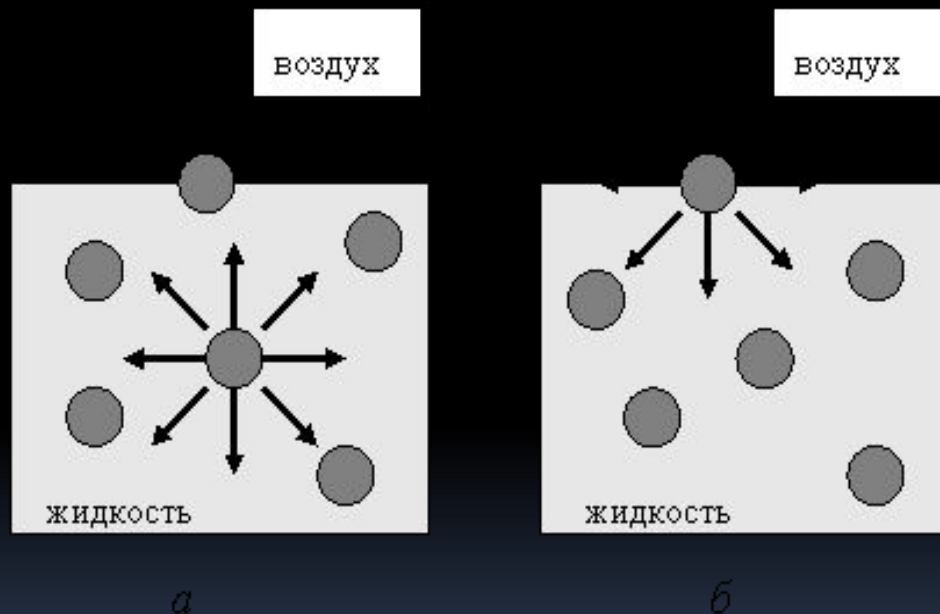


В коллоидных растворах вещество находится не в виде отдельных молекул, а в виде дисперсных частиц – частиц очень маленького размера (нанометры), но составляющих самостоятельную фазу. Число молекул в частице – от нескольких десятков до нескольких тысяч.

В дисперсных системах очень большая часть молекул принадлежит границе раздела фаз (поверхности)
⇒ «поверхностные» свойства и поверхностные явления.

Современная коллоидная химия – это физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем.

Молекула на границе раздела фаз обладает избытком энергии по сравнению с молекулой в объеме,
поверхность раздела фаз обладает избытком энергии по сравнению с объемом фазы.



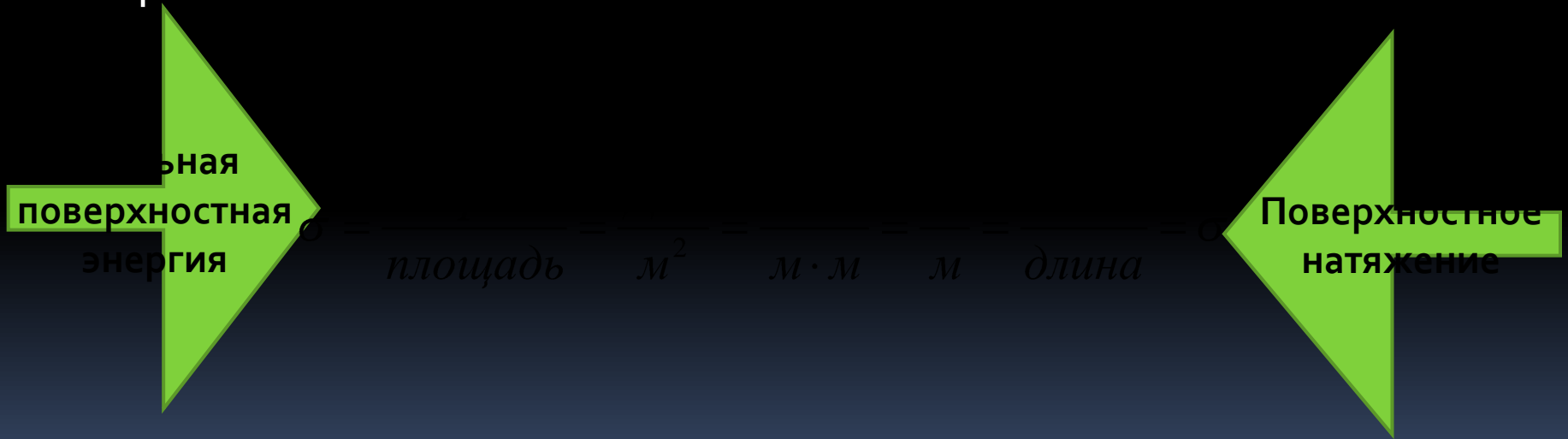
Избыточная поверхностная энергия — результат нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия в соседних фазах.

при P и $T = \text{const}$

избыточная поверхностная энергия
Гиббса

$$G = \sigma \cdot S$$

- G – избыточная поверхностная энергия системы [Дж]
 - S – площадь границы раздела фаз [м^2]
 - σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) [$\text{Дж}/\text{м}^2$]
- избыточная поверхностная энергия в расчете на единицу площади поверхности.



Вещества в поверхностных слоях обладают избытком энергии, доля вещества, принадлежащего поверхности, наиболее велика в дисперсных (коллоидных) системах

Коллоидное состояние вещества =
дисперсное состояние вещества =
поверхностное состояние вещества

характерно для любых тел, имеющих поверхность
(универсальное состояние)

Граница раздела фаз (поверхность)



Избыточная поверхностная энергия



Термодинамическая неустойчивость



Поверхностные явления



Основная т/д причина поверхностных явлений –
стремление системы к снижению избыточной
поверхностной энергии.

$$G = \sigma \cdot S$$

Снижение G может быть реализовано двумя основными
путями (две группы поверхностных явлений):



уменьшение
поверхности
раздела фаз S .



уменьшение
удельной поверхностной
энергии
(поверхностного натяжения) σ

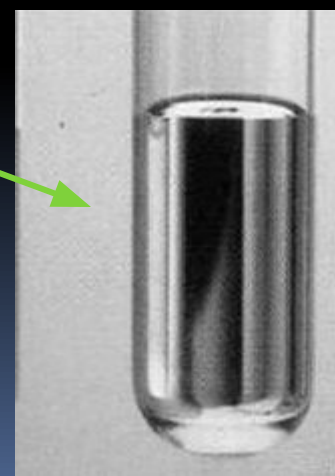
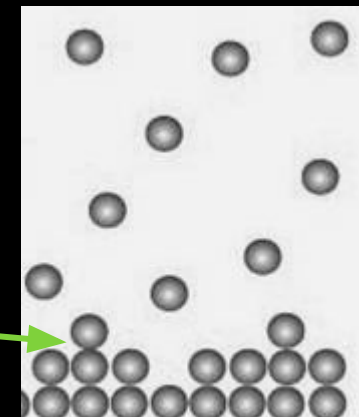
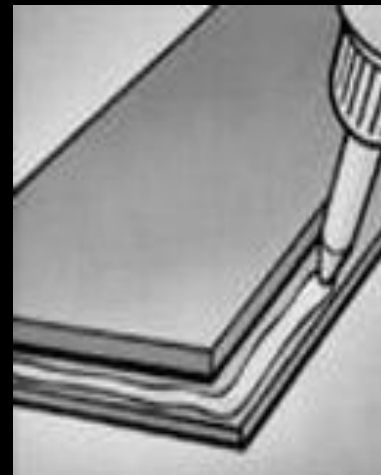


*поверхностные явления как
результат **уменьшения S***

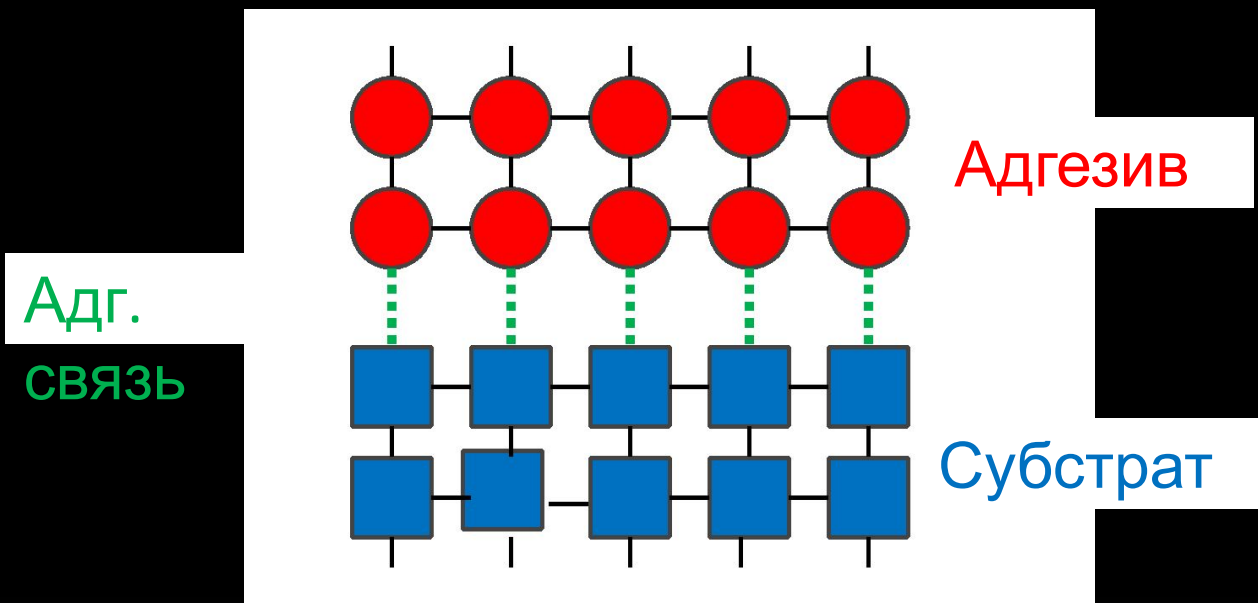
- образование сферической поверхности частицы;
- образование идеально гладкой поверхности (на границе раздела жидкость — газ);
- самопроизвольное укрупнение частиц дисперсной фазы.
- изотермическая перегонка .

*поверхностные явления как
результат **уменьшения σ** :*

- адгезия;
- адсорбция;
- явления, вызванные наличием ДЭС (коагуляция, электрокинетические явления);
- изменение профиля жидкости у твердой поверхности (капиллярные явления);
- тепловые эффекты.

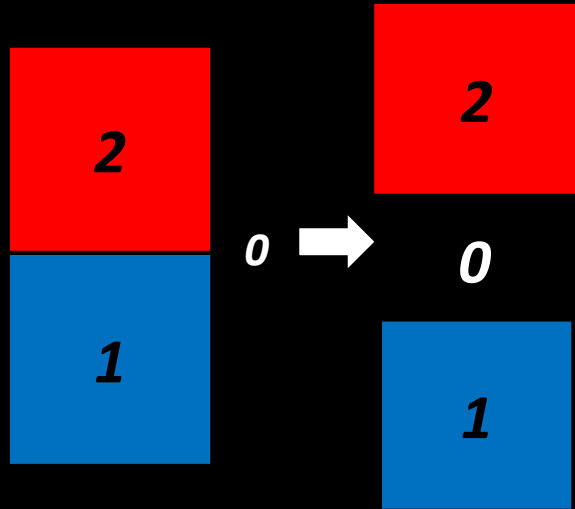


Адгезия (от лат. *adhaesio* — прилипание) – межфазное взаимодействие между поверхностями конденсированных фаз при их молекулярном контакте.



Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом между двумя твердыми телами.

Работа адгезии W_a (Дж/м²) — работа обратимого разрыва адгезионной связи между двумя фазами, отнесенная к единице площади.



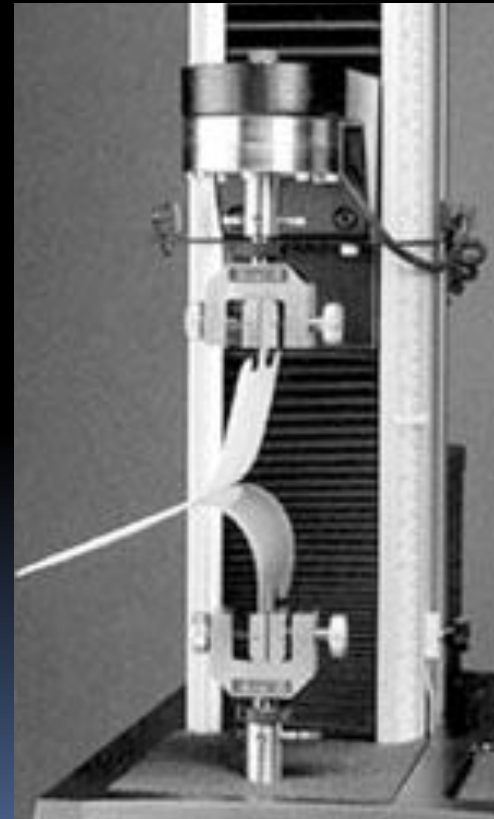
$$W_a = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}$$

уравнение Дюпре

На практике надежность соединения характеризуют адгезионной прочностью W_p

$$W_p = W_a + W_{\text{деф}}$$

$W_{\text{деф}}$ — работа деформации,
«на разрыв» W_a не измерить!



Механизм процессов адгезии

Силы различной природы:

Химические – $\max E$ связи; образуется только в случае определенных комбинаций субстрата и адгезива,

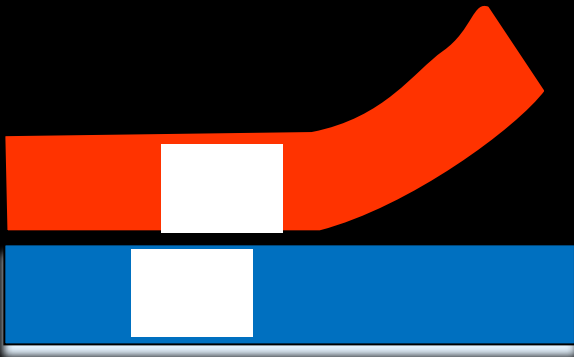
Межмолекулярные – (Ван-дер-Ваальса) – чем ближе по полярности адгезив и субстрат, тем более прочен контакт,

Электрические – через возникновение ДЭС на межфазной поверхности между адгезивом и субстратом.

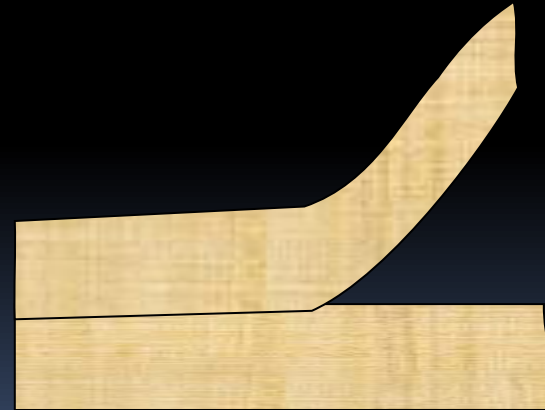
Механические – если жидкий адгезив затекает в неровности на поверхности твердого тела и затем затвердевает.

В конкретных условиях один из механизмов может преобладать, чаще же механизм адгезии является смешанным.

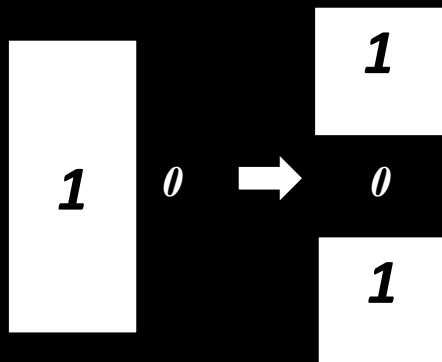
Адгезия характеризует взаимодействие между поверхностями разных фаз



Когезия отражает связь внутри одной фазы, характеризуюя ее прочность и способность противодействовать внешнему усилию.



Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв фазы, отнесенной к единице площади.



$$W_K = 2\sigma_{1,0}.$$

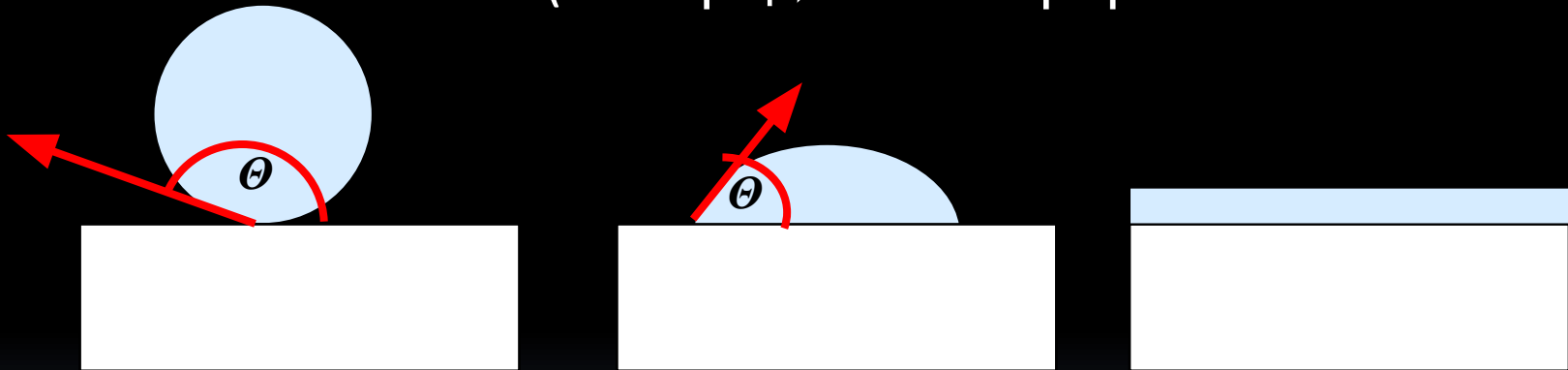
Как и в случае адгезии на практике –
прочность на разрыв, или когезионная прочность.

$$W_{\Pi} = W_K + W_{\text{деф.}}$$

Жидкость на поверхности твердого тела.

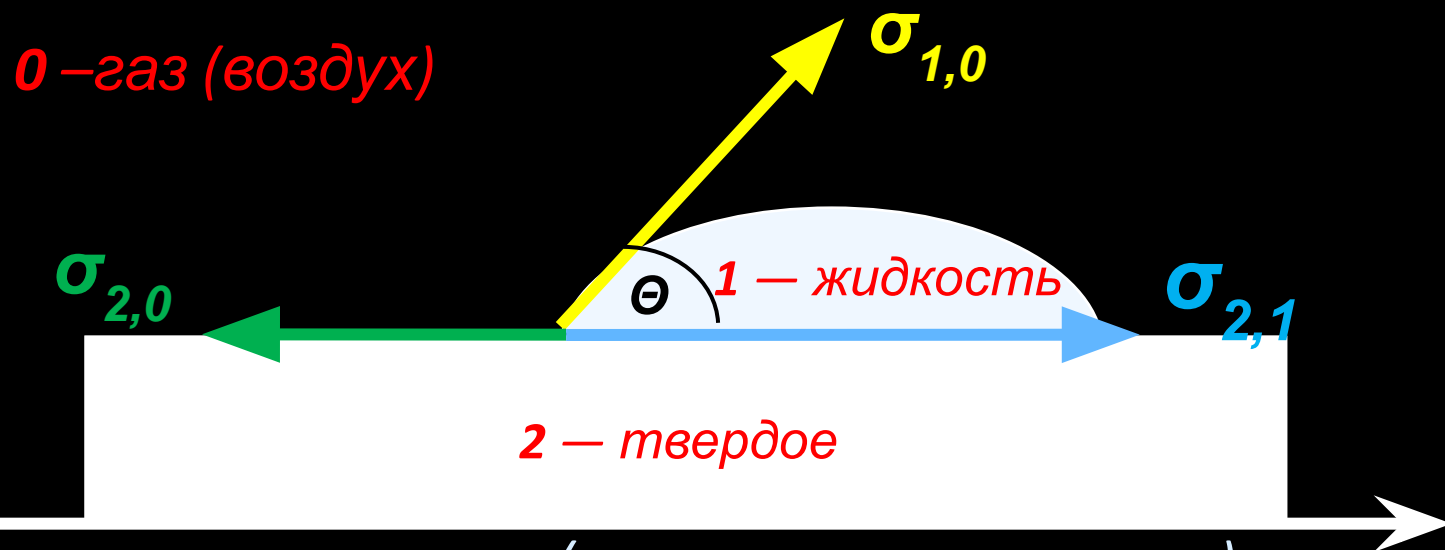
В зависимости от соотношения между силами адгезии между жидкостью и тв. телом и силами когезии внутри жидкости ВОЗМОЖНЫ :

несмачивание, **смачивание** и **растекание**
(как предельная форма смачивания)



θ - *краевой угол смачивания*

угол, образуемый касательной к межфазной поверхности «жидкость – воздух» и твердым телом



Три поверхностные силы (силы пов. натяжения):

$\sigma_{1,0}$ (жидкость–воздух) вызывает сжатие капли.

$\sigma_{2,0}$ (твердое–воздух) вызывает растяжение капли по поверхности

$\sigma_{2,1}$ (твердое–жидкость) вызывает сжатие капли.

при равновесии

$$\sigma_{2,1} + \sigma_{2,0} \cos \Theta - \sigma_{1,0} = 0$$

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}}$$

Уравнение Юнга

(другая форма записи)

Управление смачиванием

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}}$$

Для улучшения смачивания

$\cos \theta$ - должен быть как можно больше:

снижать $\sigma_{1,0}$ (поверхн. натяжение жидкости) ,

или увеличивать $\sigma_{2,0}$. (уд. поверхн. энергию твердого тела)

Основные способы

- модификация поверхности твердой фазы (изменение $\sigma_{2,0}$)
Легче смачиваются тв. тела с большим значением $\sigma_{2,0}$ - наиболее полярные вещества (кремнезем, алюмосиликаты, ионные кристаллы). Трудно – графит, сера, тефлон.
- изменение состава жидкости (изменение $\sigma_{1,0}$)
Лучше смачивают жидкости с малым $\sigma_{1,0}$.



работа адгезии жидкости

$$\sigma_{2,1} + \sigma_{1,0} \cos\Theta - \sigma_{2,0} = 0 \quad (\text{ур. Юнга})$$

$$\sigma_{1,0} \cos\Theta = \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}$$

$$W_a = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1} = \sigma_{1,0} + \sigma_{1,0} \cos\Theta = \sigma_{1,0} (1 + \cos\Theta)$$

Условия растекания жидкости

$$W_p = W_a - W_k$$

коэффициент растекания

«+» – растекается

«-» – не растекается

В случае растекания **жидкости по жидкости** (взаимно нерастворимые) – молекулярная подвижность, растекание происходит быстро, образуется поверхностная пленка.



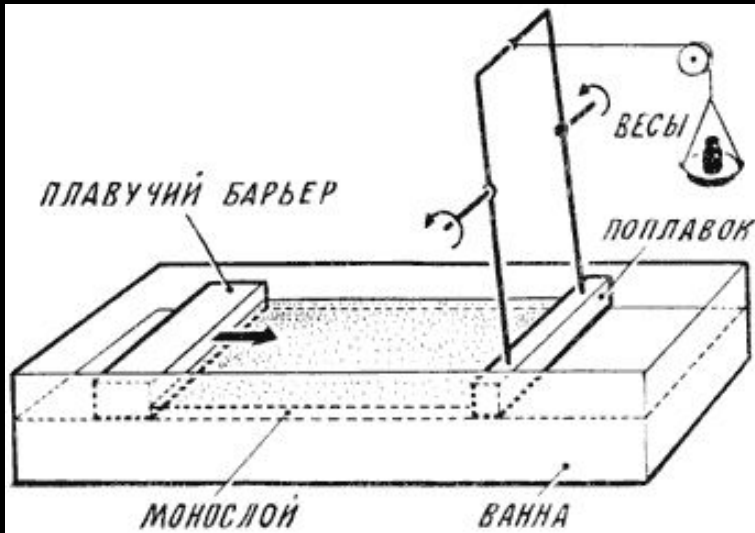
Поверхностная пленка – такой поверхностный слой, отдельные компоненты которого (или хотя бы один из них) отсутствуют в объемных фазах – масло, бензин, ПАВ).

– **мономолекулярный** слой (толщиной в 1 молекулу)

Слабое взаимодействие между молекулами, молекулы удалены друг от друга и движутся – **газообразная** пленка, «двумерный газ» . $C_{12}-C_{20}$

Сильное взаимодействие, но подвижны – **жидкая** пленка, неподвижны – **твердая** пленка. $C_{20}-C_{24}$

И. Ленгмюр



поверхностное давление π

(как σ)

мономолекулярная пленка –
«двумерный газ»

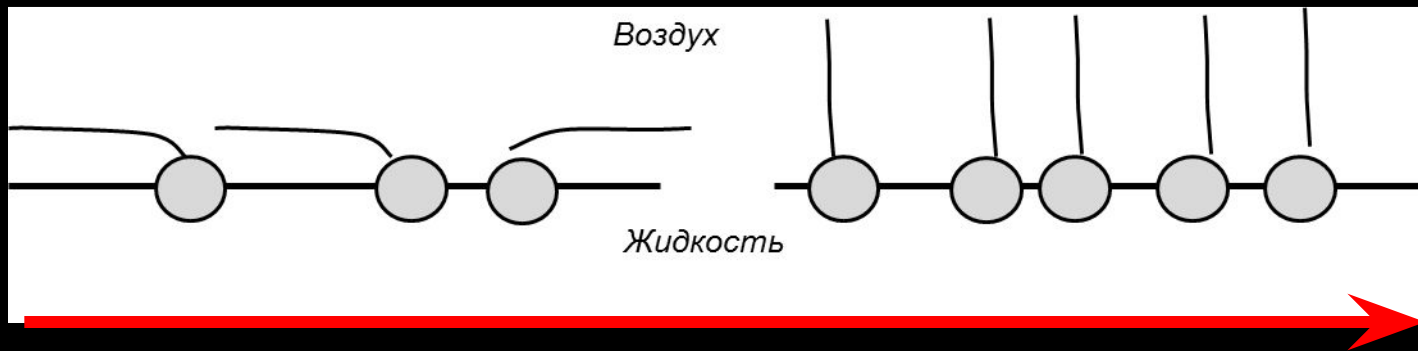
Измерение поверхностного
давления π

«газовый закон»

S – площадь пленки, содержащей n
моль вещества

– площадь, занимаемая одним моль
вещества в мономолекулярном слое

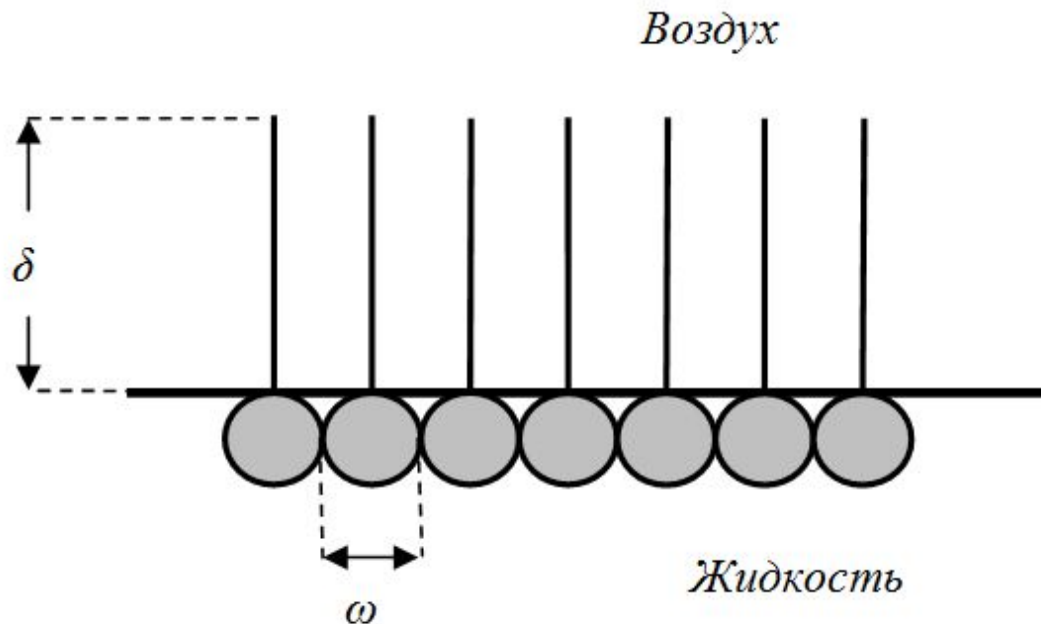
$\frac{S}{n}$
 $\frac{S}{nN_A} = \omega$ – площадь, занимаемая одной молекулой



Определение размера молекул по площади S плотнупакованной мономолекулярной пленки

толщина
слоя =
«длина
молекулы»

$$\frac{m}{\rho \cdot S} = \delta$$



площадь,
занимаемая
одной
молекулой

$$\frac{S}{nN_A} = \omega$$