

**Учебные материалы:**

**Курс коллоидной химии Д.А.Фридрихсберг**

**электронная форма на сайте студсовета химического факультета МГУ:**

**<http://chemmsu.ru> (Учеба 4 курс)**

**Глубокоуважаемые студенты!**

**Зарегистрируйтесь в Wi-Fi сети:**

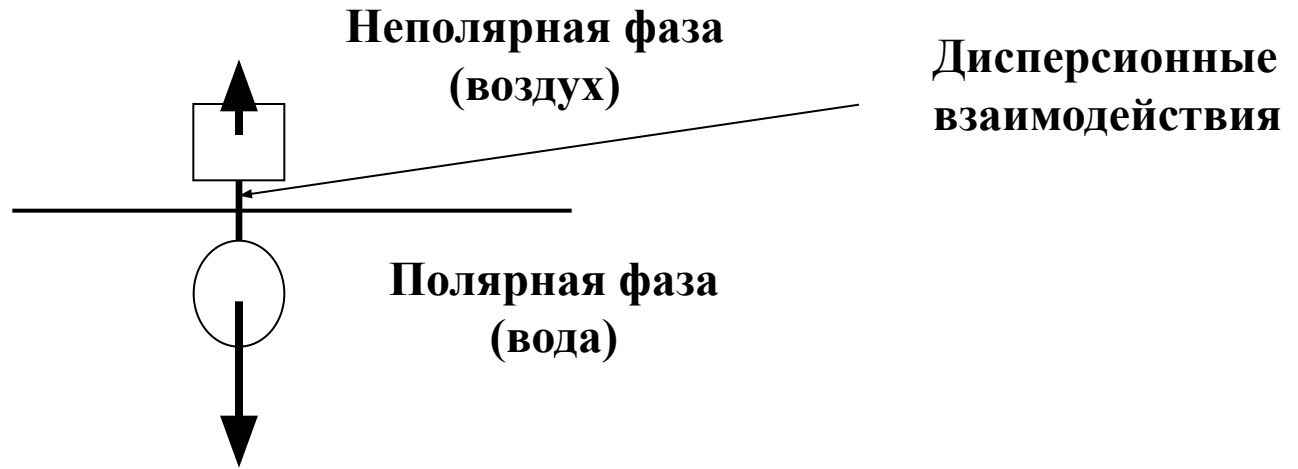
**ВЮ**

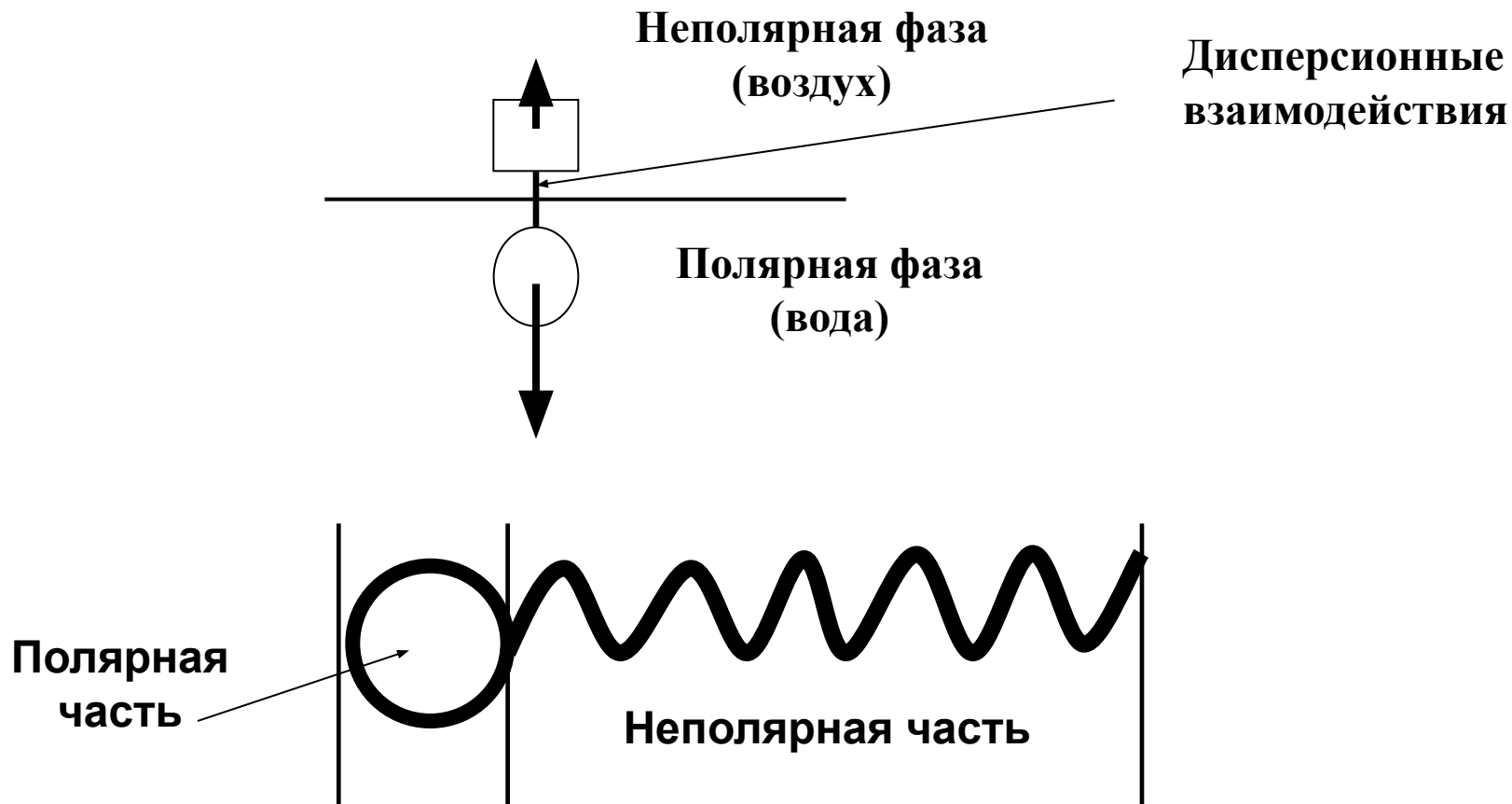
**Два физико-химических параметра, характеризующие дисперсные системы:**

- 1. сгущение (избыток) свободной энергии на границах раздела фаз**
- 2. большие значениями площади поверхности раздела фаз;**

**приводят к тому, что для обеспечения существования вещества в мелкораздробленной форме необходимы стабилизаторы.**

**Функцию стабилизации дисперсных систем выполняют поверхностно-активные вещества, сокращенно - ПАВ**





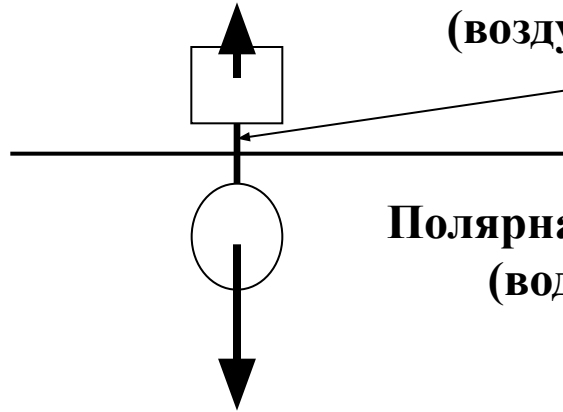
Мыло – **soap**

Моющее средство – **detergent**

Поверхностно-активное вещество (ПАВ) - **surfactant**

**Неполярная фаза  
(воздух)**

**Дисперсионные  
взаимодействия**

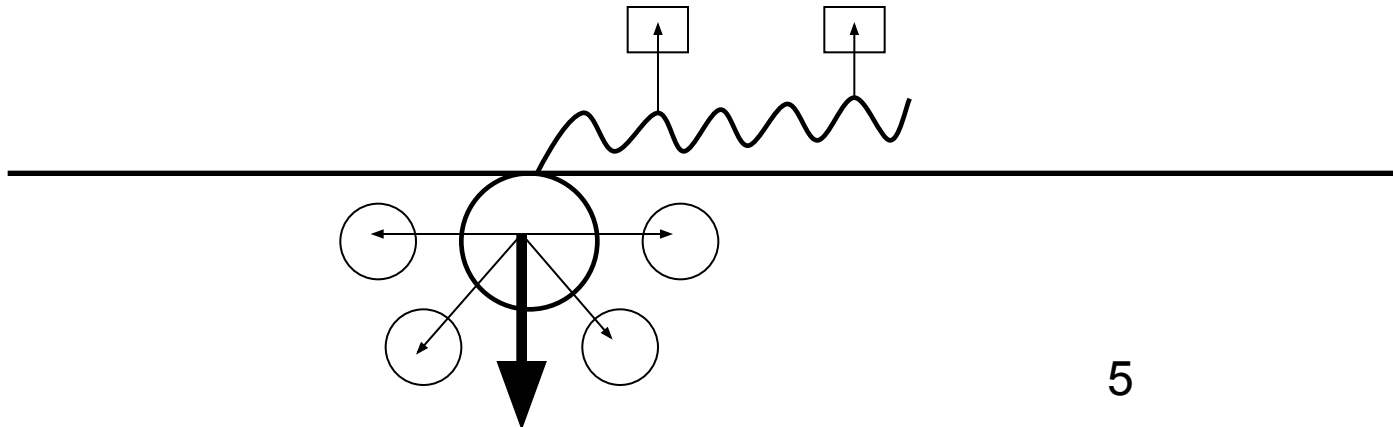


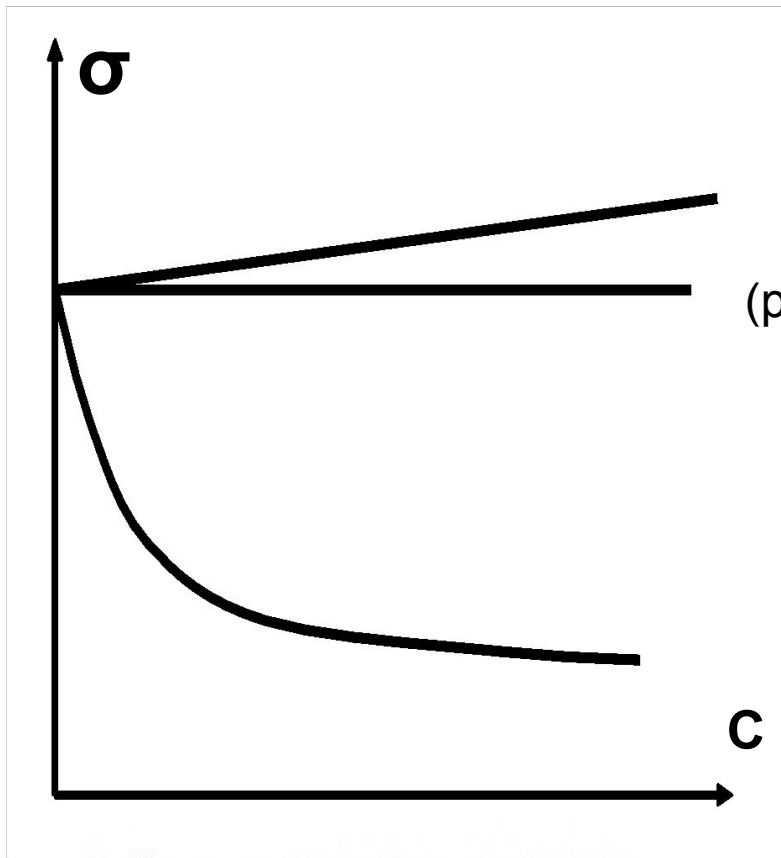
**Полярная фаза  
(вода)**

**Полярная  
часть**



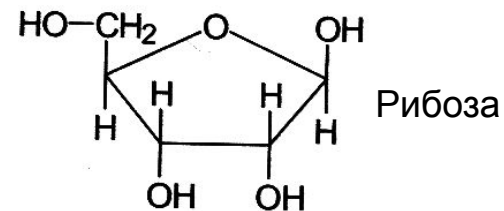
**Неполярная часть**



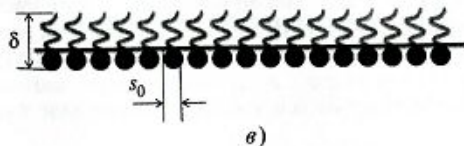
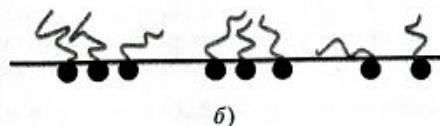
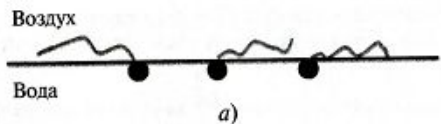


Поверхностно-инактивные вещества  
(растворы неорганических электролитов)

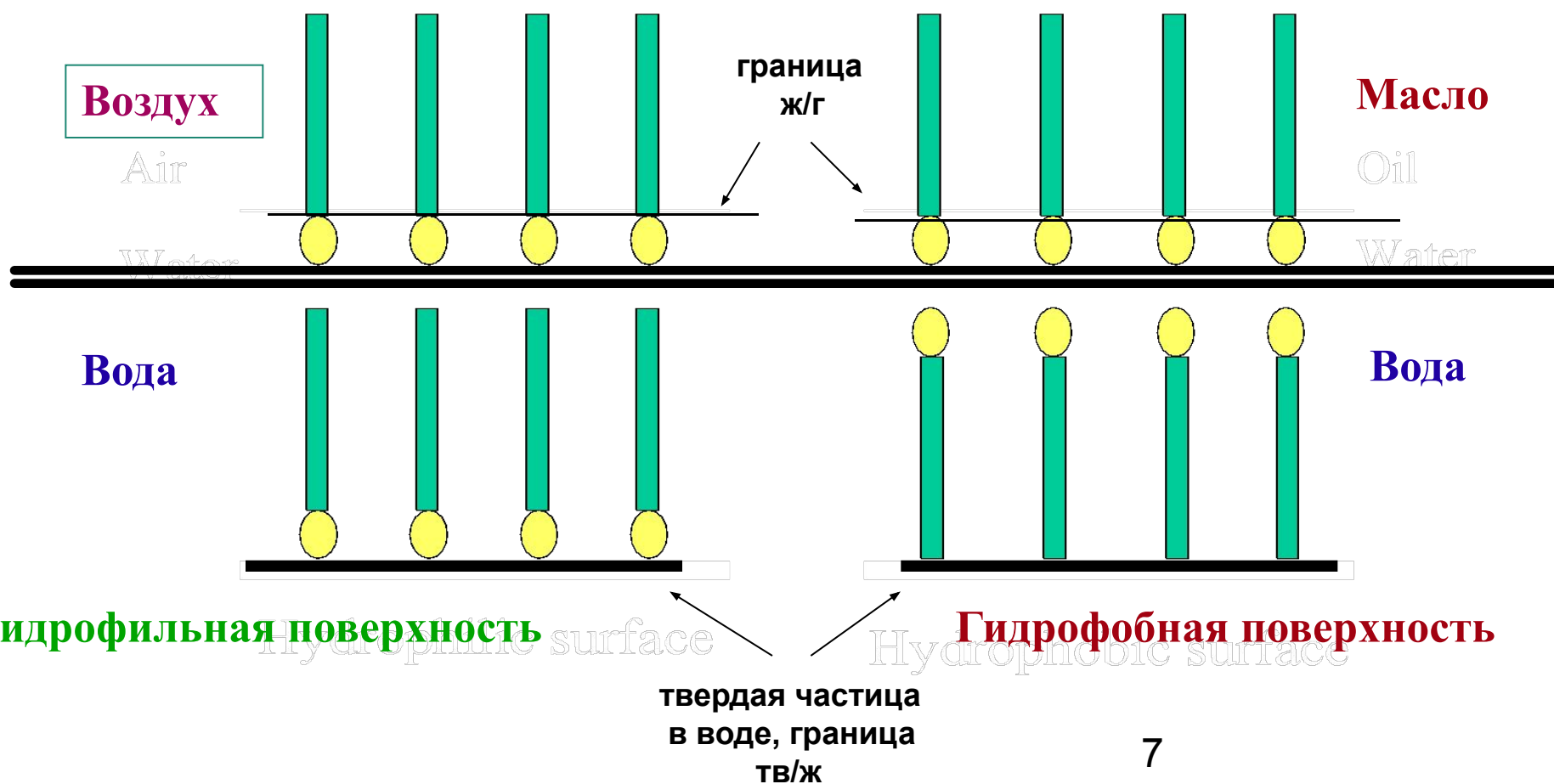
Поверхностно-индифферентные  
вещества



Поверхностно-активные вещества (ПАВ)



# Адсорбция ПАВ на различных поверхностях

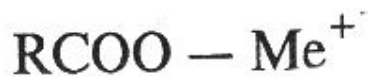


# ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

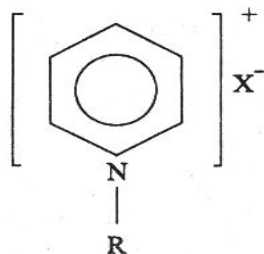
## НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ      ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ВМС)

**Ионогенные:**

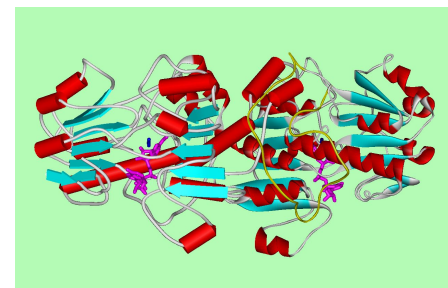
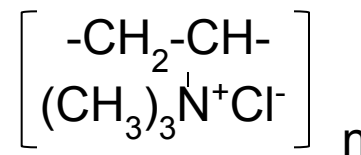
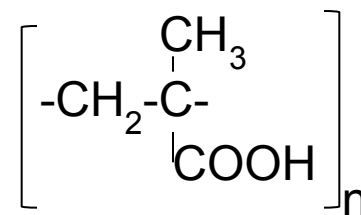
**- Анионоактивные**



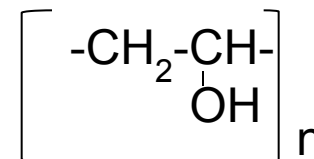
**- Катионоактивные**



**- Амфотерные**



**Неионогенные:**





**Кривизна границы раздела фаз является причиной возникновения капиллярных явлений.**

Капиллярные явления.

Уравнение Лапласа для сферических поверхностей, общая форма.  
Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена.

Баланс гравитационных и поверхностных сил,  
капиллярная постоянная жидкости.

Влияние кривизны поверхности (радиуса частиц)  
на давление насыщенного пара и растворимость веществ.  
Уравнение Томсона (Кельвина).

Методы измерения поверхностного (межфазного)  
натяжения на легкоподвижных границах раздела фаз.

## Кривизна поверхности и ее связь с давлением.

определение величины - кривизна поверхности:  $\pm dS/dV$

+ выпуклая поверхность; - вогнутая поверхность;

$$\text{Для шара: } dS = d(4\pi R^2) = 8\pi R dR; \quad dV(4/3\pi R^3) = 4\pi R^2 dR;$$
$$dS/dV = 2/R$$

Поверхность произвольной формы можно с достаточно высокой точностью смоделировать в виде поверхности тела вращения с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , тогда радиус кривизны этой поверхности  $dS/dV = (1/r_1 + 1/r_2)$

**Капиллярное давление** -  $\Delta p$  –разность давлений в соседних фазах, разделенных искривленной поверхностью

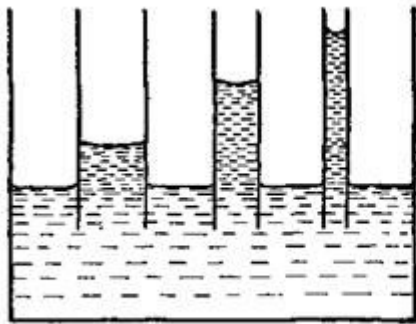
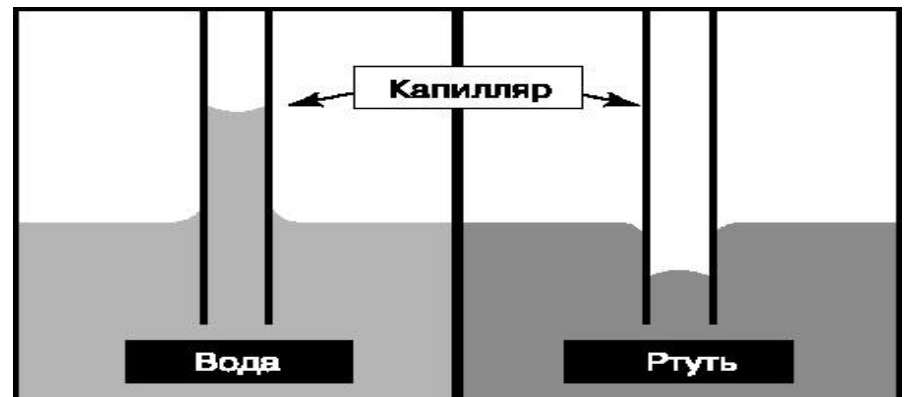


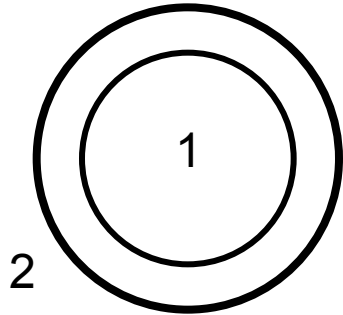
Рис. 3.35.



Рис. 3.36.



# Закон Лапласа



$$dF = 0 = -P_1 dV + P_2 dV + \sigma dS$$

$$\sigma dS = (P_1 - P_2) dV$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2}{R}$$

$$\frac{2\sigma}{R} = \Delta P$$

$$P_1 - P_0 = \Delta P$$

При увеличении радиуса на бесконечно малую величину  $dz$ , то площадь изменится на величину

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = x dy + y dx$$

а объем на величину

$$dV = xy dz$$

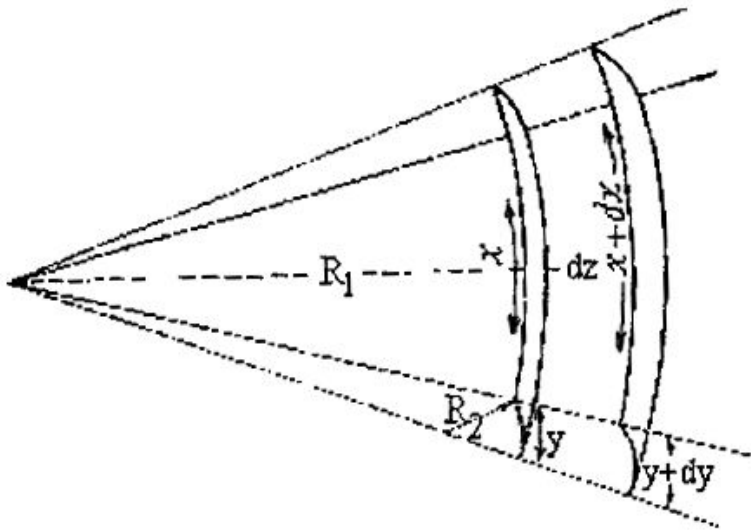
Из подобия треугольников, приведенных на рис. , следует, что

$$\frac{x + dx}{R_1} + dz = \frac{x}{R_1}$$

$$dx = \frac{x dz}{R_1}$$

$$\frac{y + dy}{R_2} + dz = \frac{y}{R_2}$$

$$dy = \frac{xy dz}{R_2}$$



Так как при равновесии системы работа увеличения поверхности будет равна работе увеличения объема, то

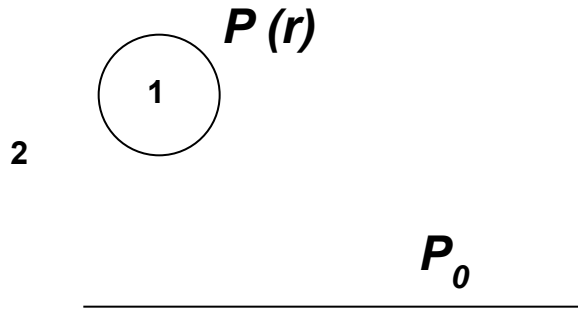
$$\sigma(x dy + y dx) = \Delta P + xy dz$$

учитывая  $\sigma dA = \Delta P dV$

. Получаем

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1} \right)$$

# Закон Томсона (Кельвина)



В капле жидкости

$$\Delta\mu_1 = \frac{2\sigma}{r} V_M$$

В паре

$$\Delta\mu_2 = RT \ln \frac{P(r)}{P_0}$$

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2$$

$$\frac{2\sigma}{r} V_M = RT \ln \frac{P(r)}{P_0}$$

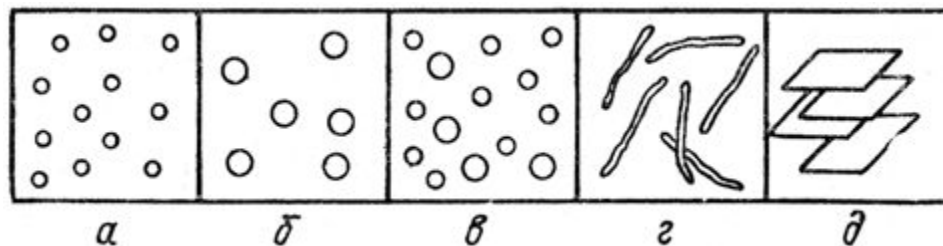
$$P(r) = P_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_M}{rRT}\right)$$

Закон  
Гиббса – Фрейндлиха - Оствальда

$$C(r) = C_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_M}{rRT}\right)$$

## ***Изотермическая перегонка вещества***

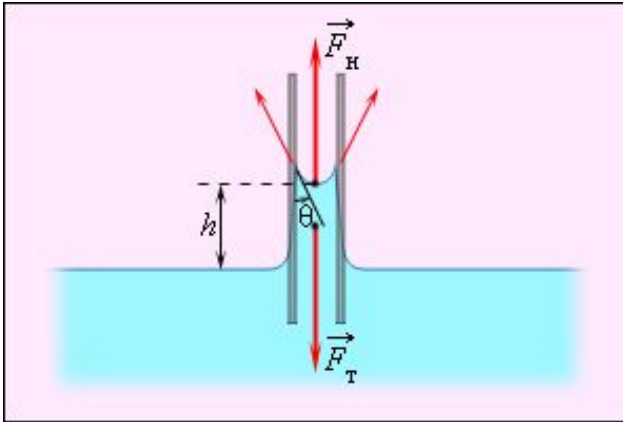
– перенос вещества в дисперсных системах от малых частиц к более крупным. Во времени при постоянной температуре.



В курсе «Аналитическая химия» -  
оствальдово созревание осадков

## Диспергирование горячей воды при низких температурах воздуха





Подъем жидкости в капилляре продолжается до тех пор, пока сила тяжести действующая на столб жидкости в капилляре, не станет равной силе капиллярному давлению:

$$\rho \cdot g \cdot h = 2\sigma/R$$

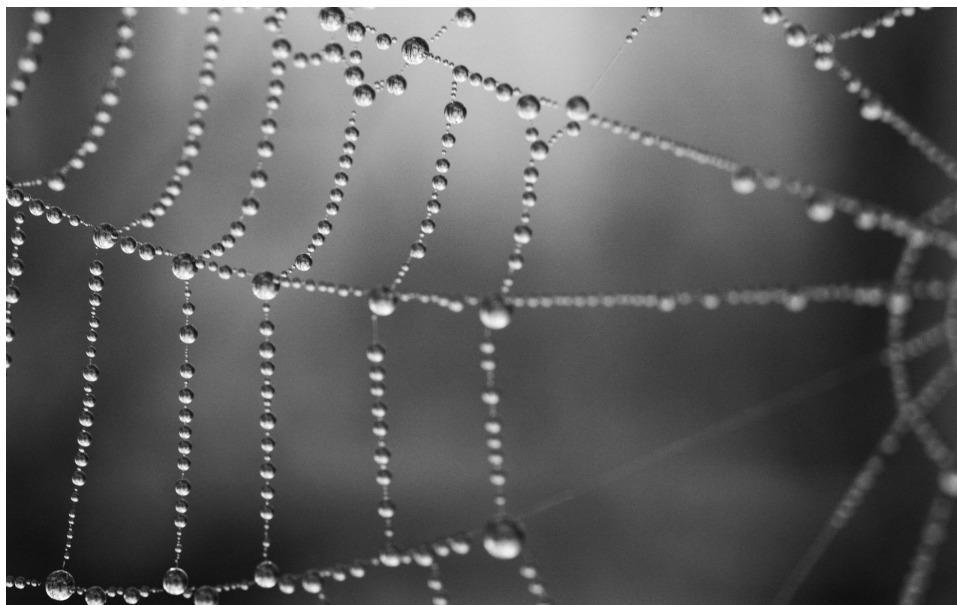
Формула Жюрена - высоты поднятия жидкости в капилляре:

$$h = 2\sigma/(R \cdot \rho \cdot g)$$

Капиллярная постоянная жидкости ( $a$ ) - масштабный параметр, отражающий относительное влияние сил поверхностного натяжения и сил тяжести на форму межфазной поверхности. Для двух контактирующих несмешивающихся жидкостей или жидкость/газ. Иначе, максимальный  $R$  капли на твердой поверхности при котором сохраняется сферическая форма капли, при больших  $R$ , капля имеет в сечении форму эллипса.

$$a^2 = h \cdot R = 2\sigma/(\rho \cdot g)$$

**Зависимость формы капли от соотношения радиуса капли ( $R$ )  
и капиллярной постоянной воды ( $a$ ):**

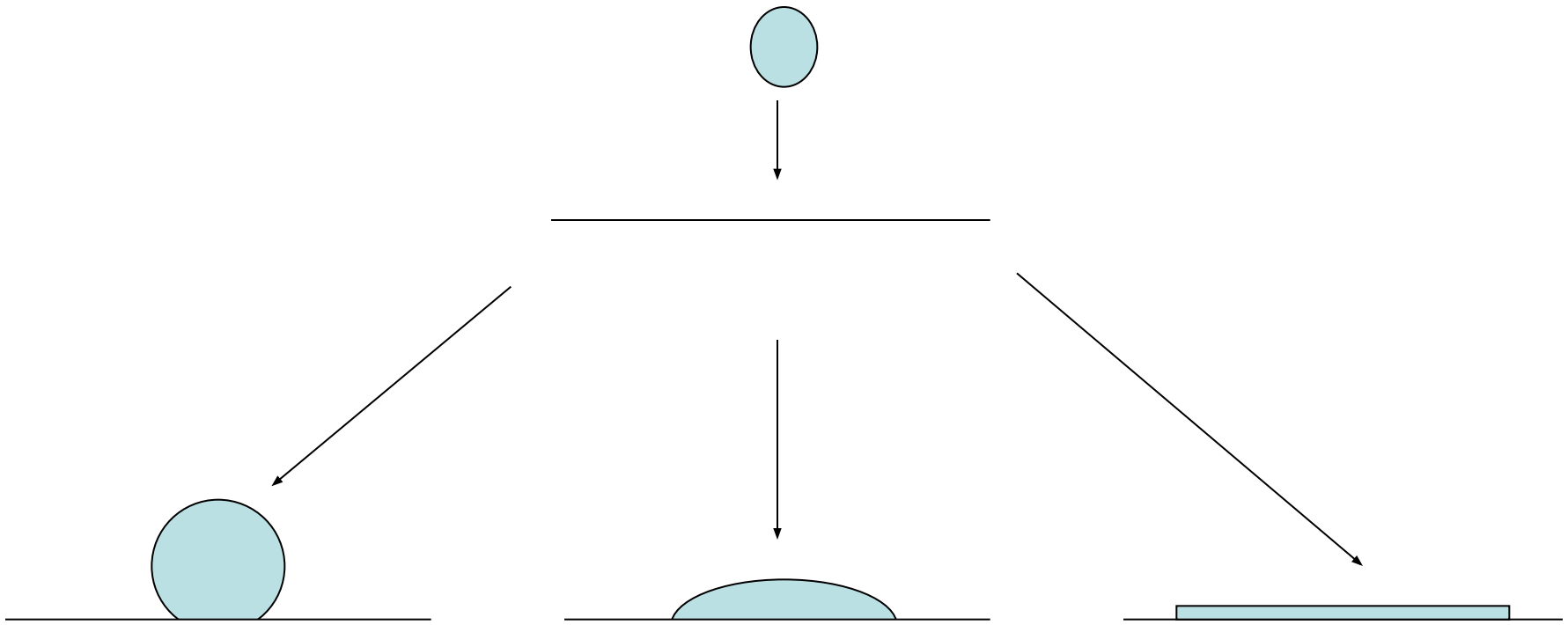


$$R < a$$



$$R > a$$





Несмачивание

Смачивание

Полное растекание

## **Смачивание твердых тел**

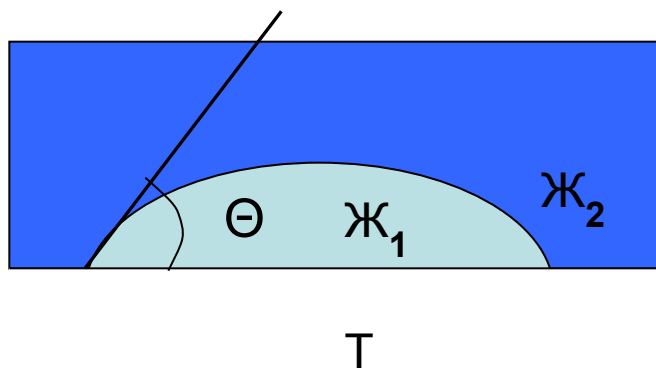
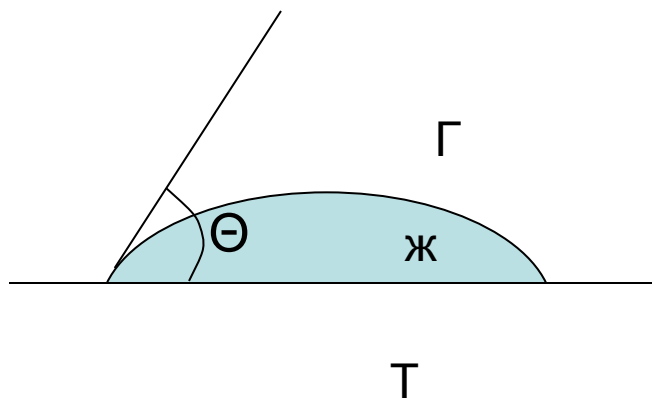
Смачивание. Краевой угол смачивания. Уравнение Юнга.

Смачивание водой и углеводородами полярных и неполярных поверхностей. Термодинамические условия смачивания и растекания.

Влияние шероховатости и химической неоднородности твердой поверхности на смачивание. Избирательное смачивание.

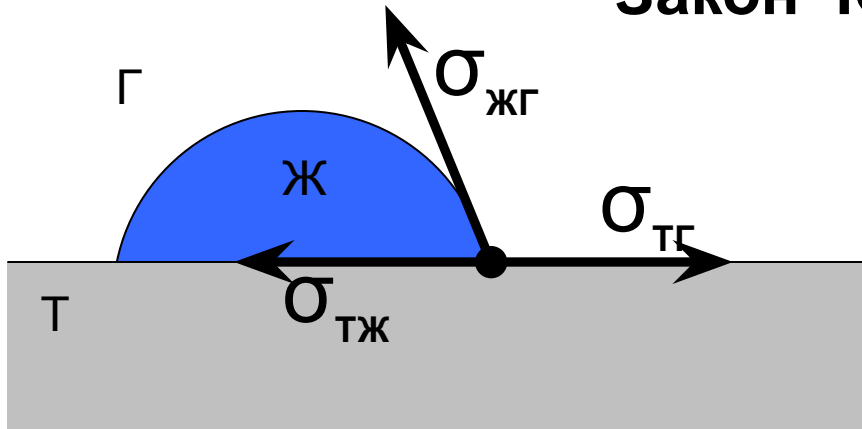
Гидрофильность и гидрофобность поверхности твердых тел; количественные характеристики гидрофильности и гидрофобности твердых тел и порошков

Критерий смачиваемости – величина **краевого угла** или **угла смачивания**



Для смачивания твердой поверхности двумя жидкостями – величина **угла избирательного смачивания**

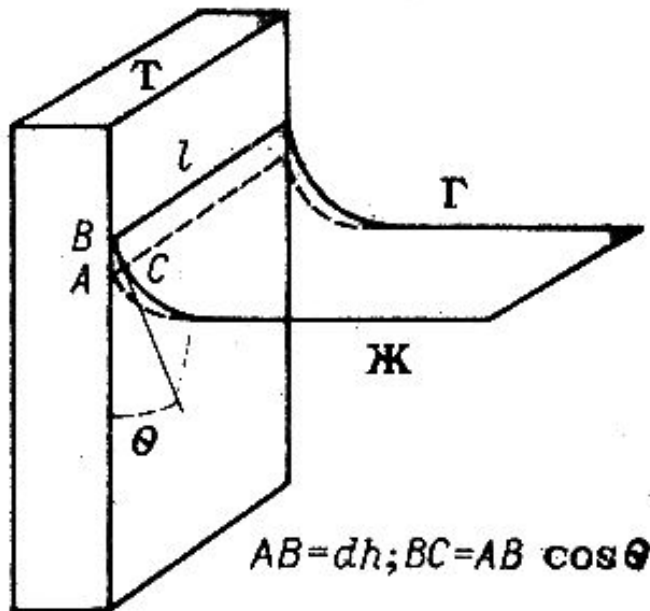
# Закон Юнга



$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

$$\sigma_{ТГ} l dh = \sigma_{ТЖ} l dh + \sigma_{ЖГ} l / BC / = \sigma_{ТЖ} l dh + \sigma_{ЖГ} l \cos \theta dh$$

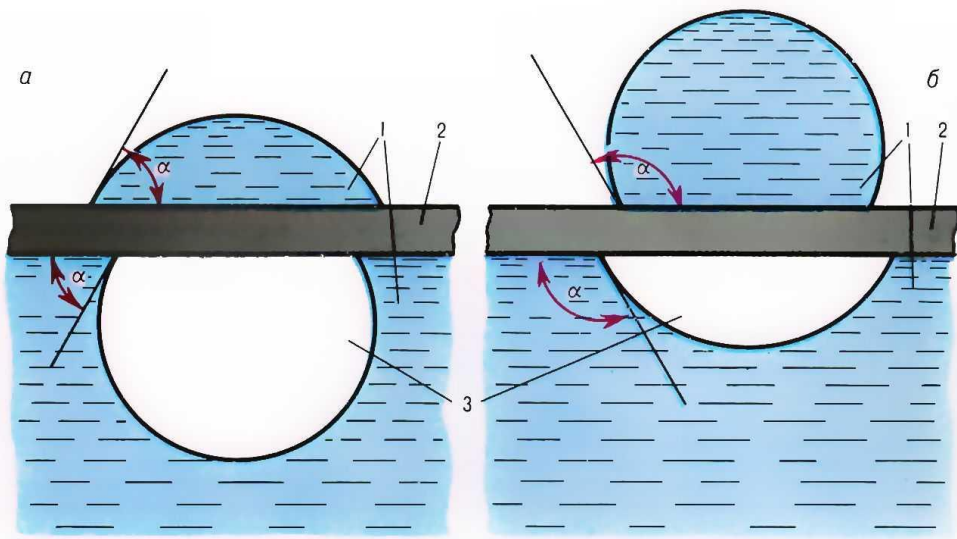


$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

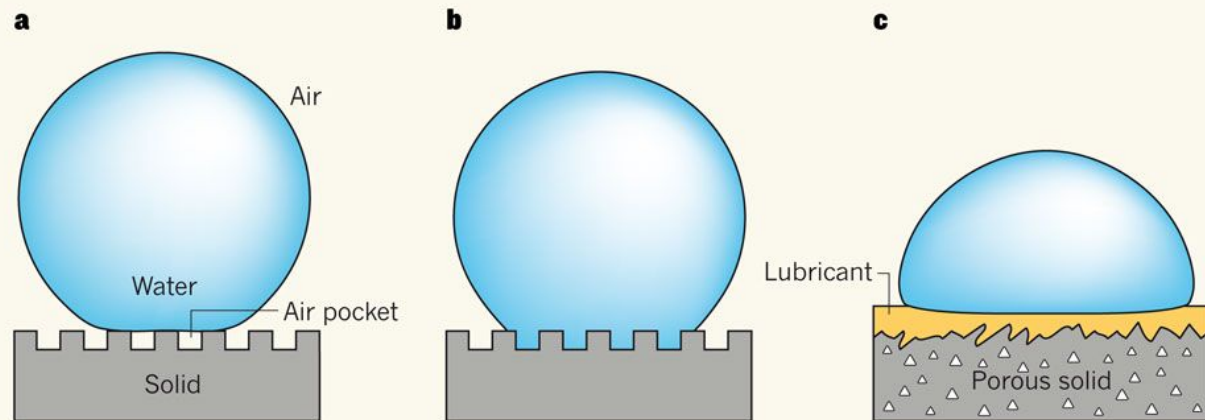
$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_K}{20 W_K}$$

ХАРАКТЕРИСТИКА	УСЛОВИЯ		
	НЕСМАЧИВАНИЕ	СМАЧИВАНИЕ	ПОЛНОЕ РАСТЕКАНИЕ
$\Theta$	$> 90^\circ$	$< 90^\circ$	$\approx 0^\circ$
$\cos \Theta$	$< 0$	$> 0$	$- (>1)$
Соотношение $\sigma$	$\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}}$	$\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$	$\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ЖТ}} + \sigma_{\text{ТЖ}}$
Соотношение энергий адгезии и когезии	$W_a < \frac{1}{2} W_k$	$\frac{1}{2} W_k < W_a < W_k$	$W_a > W_k$

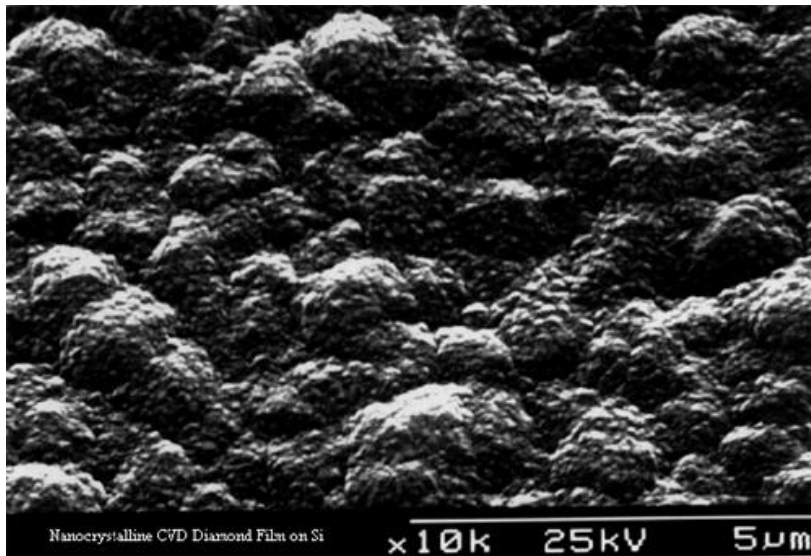


**Смачивание:**  $0 < \theta < 90^\circ$ ;  
 $\cos \theta > 0$ ;  
 Лиофильная (гидрофильная)  
 поверхность

**Несмачивание:**  $\theta > 90^\circ$   
 $\cos \theta < 0$ ;  
 лиофобная (гидрофобная)  
 поверхность

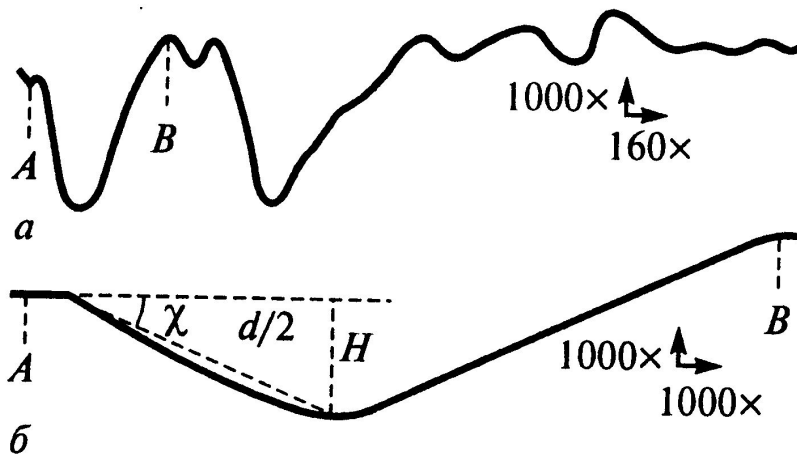


# ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ НА СМАЧИВАНИЕ



Коэффициент шероховатости

$$k_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ист}}}{S_{\text{ид}}} = \frac{d/\cos\chi}{d} = \frac{1}{\cos\chi}$$



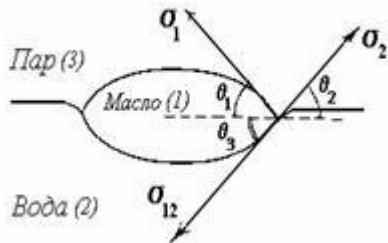
$$H = \frac{d}{2} \operatorname{tg}\chi$$

$$W_A = k_{\text{ш}} (\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}) + \sigma_{\text{ЖГ}}$$

$$\cos\theta_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ш}} (\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}})}{\sigma_{\text{ЖГ}}} = \frac{\cos\theta}{\cos\chi}$$

Уравнение Венцеля-Дерягина

Смачивание поверхности одной жидкостью (с большей плотностью) другой жидкостью с меньшей плотностью



$$\sigma_1 \cos \Theta_1 + \sigma_{12} \cos \Theta_3 = \sigma_2 \cos \Theta_2 \quad \text{уравнение Неймана}$$

Растекание происходит в том случае, если работа адгезии превышает работу когезии жидкости. Разницу между этими величинами называют коэффициентом растекания по Гаркинсу  $f$

$$f = W_a - W_t$$

или

$$f_{12} = \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_{12}$$

При положительном значении коэффициента растекания жидкость растекается, при отрицательном - не растекается



## *Уравнение Дюпре*

(определение работы адгезии жидкости к твердой поверхности  $W_a$ ):

Знаем определения :  $W_k = 2\sigma$

$$W_a = \sigma_{ж/г} + \sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж}$$

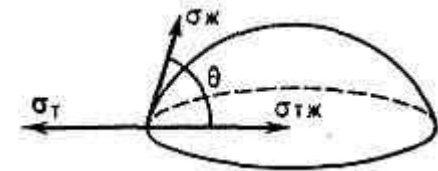
Используем уравнение Юнга  $\sigma_{т/г} = \sigma_{т/ж} + \sigma_{ж/г} \cos \theta$

*Заменяем  $\sigma$  на  $W$ , получаем уравнения Дюпре-Юнга:*

$$W_a = \sigma_{ж/г} + \sigma_{ж/г} \cos \theta$$

$$W_a / \sigma_{ж/г} = 1 + \cos \theta$$

$$W_a / W_k = (1 + \cos \theta) / 2$$



## Методы определения удельной свободной поверхностной энергии

- легкоподвижных границ раздела фаз (энергетически однородных) и
- границ твердых тел (энергетически неоднородных)

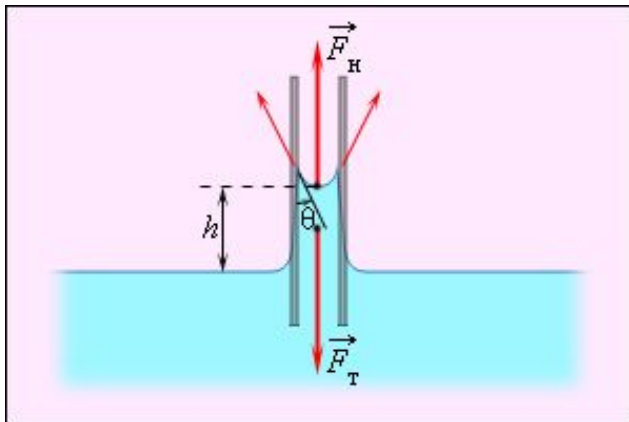
Для легкоподвижных границ выделяют группы методов по степени достижения равновесия: статические, полустатические и динамические

**Статические** – капиллярного поднятия,  
лежащей или висящей капли (пузырька),  
вращающейся капли,  
уравновешивания пластинки (Вильгельми).

**Полустатические** - Метод дю Нуи (метод отрыва кольца),  
Сталагмометрический, или метод счета капель.  
Метод максимального давления пузырька.

**Динамические** - Метод осциллирующей струи  
Метод стоячих волн  
Метод бегущих волн

# Метод капиллярного поднятия



Формула Жюрена для высоты поднятия жидкости в капилляре:

$$h = 2\sigma \cos\theta / (\rho \cdot g \cdot r_o)$$

Подъем жидкости в капилляре продолжается до тех пор, пока сила тяжести действующая на столб жидкости в капилляре, не станет равной по модулю результирующей  $F_H$  сил поверхностного натяжения, действующих вдоль границы соприкосновения жидкости с поверхностью капилляра:

$$F_T = F_H, \quad \text{где } F_T = mg = \rho \cdot h \cdot \pi \cdot r^2 g,$$

$$F_H = \sigma \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \cos \theta$$

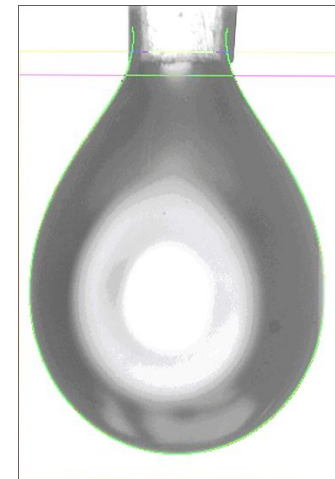
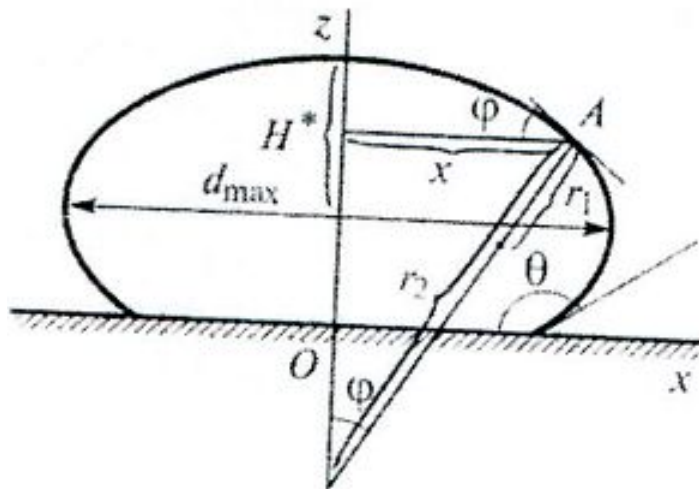
Используют тонкие капилляры; выбирают материал капилляра, обеспечивающий  $\theta=0$ ;

делают поправку на объем жидкости над мениском:  $\pi r^2 - \frac{2}{3}\pi r^3 = \frac{1}{3}\pi r^3$ ;

# Изучение формы капли.

б1) Учет отклонения формы от сферической, т.е. интегрирование уравнения Лапласа.

Находят характерные геометрические параметры, например, максимальную ширину,  $d_{\max}$ , и расстояние от вершины до максимального сечения. Затем по таблицам численного интегрирования уравнения Лапласа находят  $\sigma$ . Особенно ценный метод при высоких температурах.

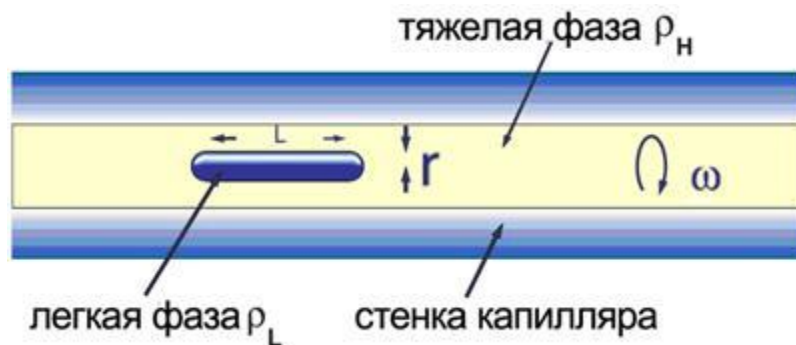


## Метод «вращающейся капли»

Капля жидкости плотностью  $\rho_1$  помещается в трубку с более тяжелой (плотность  $\rho_2$ ) жидкостью.

При вращении трубки с угловой скоростью  $\omega$  капля вытягивается вдоль оси, принимая приближенно форму цилиндра радиуса  $r$ . Метод применяют для измерения малых  $\sigma$  на границе двух жидкостей. Измеряют высоту столбика жидкости, в который вытягивается капля при вращении со скоростью  $\omega$ :

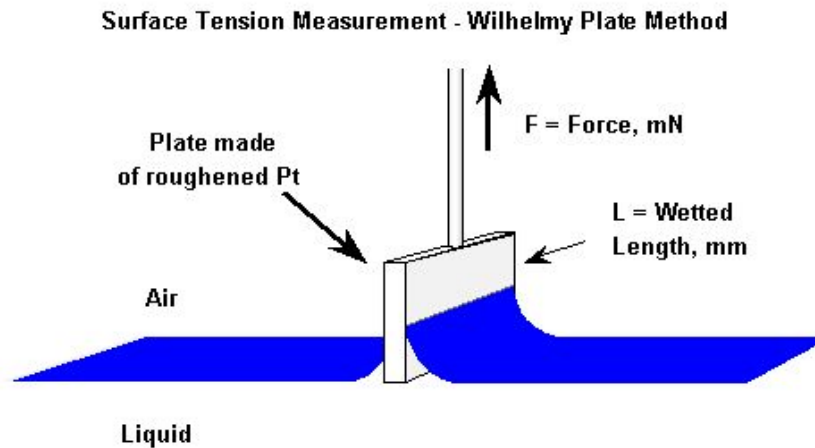
$$\sigma = \omega^2 (\rho_H - \rho_L) r^3/4 \quad - \text{уравнение Воннегута}$$



# Метод уравнивания пластинки (метод Вильгельми)

Определяют силу, необходимую для уравнивания тонкой пластинки шириной  $L$ , погруженной в жидкость.

$\sigma = F/2L$ , где  $L$ - ширина пластинки.



# Полустатические методы

Изучаются условия, при которых система теряет равновесие: Метод наибольшего давления, необходимого для образования в жидкости пузырька, отрыва кольца, метод взвешивания и счета капель (сталагмометрия)

## Метод наибольшего давления в пузырьке:

измеряется давление газа  $P$ , при котором пузырек газа, выдуваемый в жидкость через тонкий капилляр, отрывается от его конца. Это давление должно быть равно капиллярному давлению в газовом пузырьке с радиусом  $r$ , равным радиусу капилляра. Между натяжением и давлением газа в пузырьке выполняется соотношение  $\sigma = 1/2 \Delta p_{\max} r_0$

Фактический радиус  $r$  отрывающегося пузырька оказывается меньше радиуса капилляра  $r_0$ . Учесть это можно с помощью формулы Шредингера :

$$r = r_0 [1 - (3/2)(r_0 / h) - (1/6)(r_0 / h)^2]$$

$h = P / \rho g$ . Если не учитывать искажение формы мениска, то вычисленное натяжение окажется завышенным по сравнению с его фактической величиной. Формула Шредингера справедлива при достаточно малой величине отношения  $(r_0 / h)$ .

## Метод отрыва кольца (метод Дю-Нуи)

считается одним из наиболее точных. Он основан на измерении силы  $F$ , необходимой для отрыва от поверхности жидкости кольца из тонкой проволоки радиусом  $R$ . При этом поверхностное натяжение, сила  $F$  и радиус кольца  $R$  связаны простым соотношением

$$\sigma = kF/4\pi R$$

$k$  – поправочный коэффициент, зависящий от геометрии кольца, может быть найден численным интегрированием уравнения Лапласа.

Точность определения натяжения зависит от смачиваемости кольца и точности его геометрии. В формуле присутствует удвоенная длина окружности кольца  $2\pi R$ , так как пленка тянущейся за кольцом жидкости имеет две стороны.





### Сталагмометрический метод.

Простейшая теория сталагмометрического метода подразумевает, что капля жидкости отрывается от кончика капилляра (трубки), когда ее вес ( $mg$ ) станет равен силе натяжения  $2\pi r_0\sigma$ , действующей на линию, длина которой равна длине окружности с радиусом  $r_0$ , равным радиусу капилляра. Тогда поверхностное натяжение можно вычислить по формуле

$$\sigma = mg / 2\pi r_0$$

$\sigma$  В реальности, перешеек в месте отрыва капли уже, чем капилляр; при отрыве большой капли образуются и мелкие вследствие резкого разрыва перемычки в торце капилляра. Для учета этих факторов вводят *поправочный коэффициент, значения которого рассчитаны и приводятся в таблицах*

$$P = \sigma 2\pi r_0 / k$$

## **Динамические методы**

Применяются, в основном, для изучения неравновесных состояний поверхностей жидкости и скоростей установления равновесных структур и состояний на поверхностях.

### **Метод колеблющихся струй.**

Экспериментально (оптическими методами) измеряют длину волны, образующейся на поверхности струи жидкости, выпускаемой из эллиптического отверстия в форме эллиптического цилиндра. Под действием поверхностного натяжения и инерционных сил на поверхности струи устанавливаются поперечные колебания. Теория Дж.Рэля, Н.Бора и Сатерленда связывает  $\sigma$  с длиной волны.

Сопоставление полученных таким способом значений  $\sigma$  с результатами измерений статическими методами позволяет получить информацию о скорости установления равновесия в поверхностных слоях.

Дипломный проект Нильса Бора, посвященный определению поверхностного натяжения воды по вибрациям водяной струи, был удостоен золотой медали Датской королевской академии наук (1903).

## Метод капиллярных волн

Основан на зависимости скорости  $u$  распространения волн по поверхности жидкости от ее натяжения:

$$u = gl / 2\rho + 2\pi\sigma / \rho l.$$

Эта формула выведена Томсоном (лордом Кельвином) еще в 1871 г.

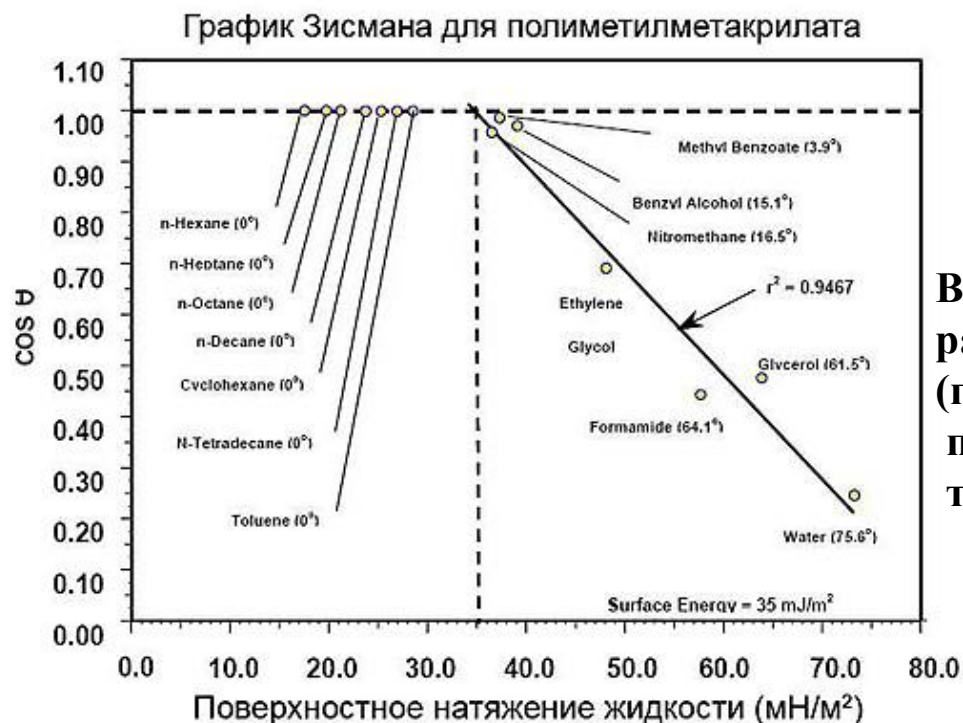
В эксперименте обычно измеряется длина волны  $l$ . Она определяется частотой колебаний  $f$ , и так как  $u = lf$ , то справедливо

$$\sigma = (rg^2 / 2\rho) \operatorname{cth}^2(2\pi h / l) l^3 - (rg / 4\rho^2) l^2.$$

Предполагается, что глубина  $h$  кюветы с жидкостью существенно больше длины волны. В общем же случае необходима поправка, равная  $\operatorname{cth}(2\pi h / l)$ , которая и внесена в формулу

Метод капиллярных волн является динамическим, т. е. производимые им результаты должны зависеть от соотношения между частотой возмущений поверхности и временем установления равновесного состава поверхности. Однако опыт показывает, что измеренное натяжение оказывается близким к его статической величине.

**Метод Зисмана** Зисман предполагал, что свободная энергия твердой поверхности пропорциональна поверхностному натяжению жидкости, полностью смачивающей эту поверхность (т.е.  $\theta = 0^\circ$ ). По методу Зисмана строят график в координатах  $\cos \theta$  (ось Y) - ( $\sigma_L$ ) (ось X) для различных жидкостей и далее экстраполируют усредненную кривую до  $\cos \theta = 1$ , полученное значение и является критическим напряжением сдвига.



$$W_{SL} = \sigma_L (\cos \theta + 1)$$

**В основном теория Зисмана великолепно работает на неполярных поверхностях (полиэтилен, полипропилен). Но для полярных поверхностей теория Зисмана неприменима.**

## Метод Фоукса

Энергия поверхности твердого тела включает две составляющие: дисперсионную и полярную. На первом этапе эксперимента определяется дисперсная составляющая поверхностной энергии с помощью неполярной жидкости (как правило, дийодометана  $\text{C}_2\text{I}_2$ ): т.к. у такой жидкости нет полярной составляющей, то уравнение упрощается и дает возможность рассчитать дисперсионную составляющую поверхностной энергии твердого тела.

$$\cos \theta = 2\sqrt{\sigma_s^D} \sqrt{\frac{1}{\sigma_L^D}}$$

для неполярной жидкости

На втором этапе уравнение решают относительно полярной жидкости (как правило, воды), для которой известны полярная и дисперсионная составляющие.

$$\frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_s^P} \cdot \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_s^D}$$