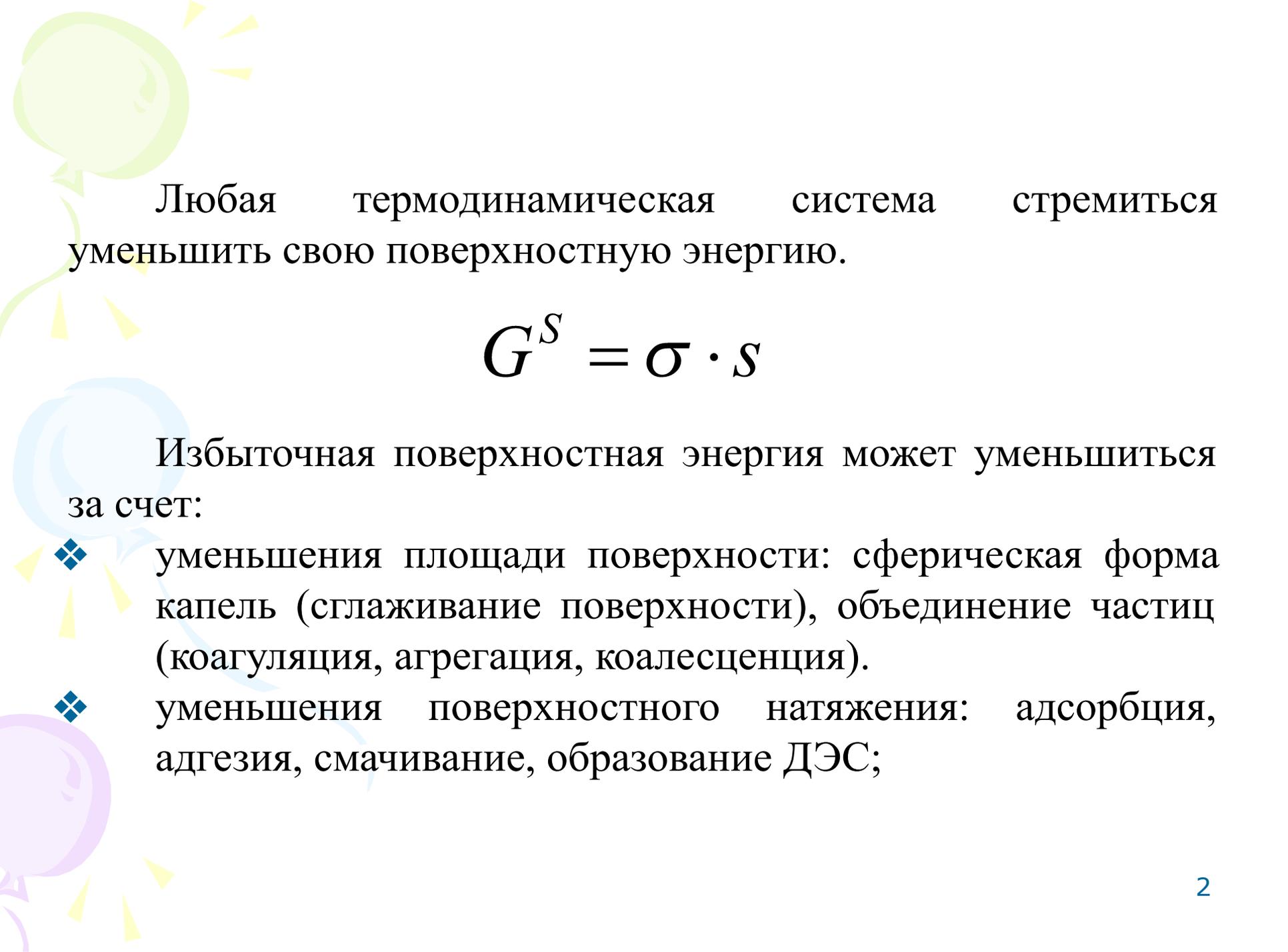
The background features several large, overlapping, semi-transparent swirls in shades of light green, light blue, and light purple. Scattered throughout are numerous small, yellow, triangular shapes, some pointing upwards and some downwards, resembling stylized sun rays or confetti.

# Раздел II. Термодинамика поверхностных явлений



Любая термодинамическая система стремится уменьшить свою поверхностную энергию.

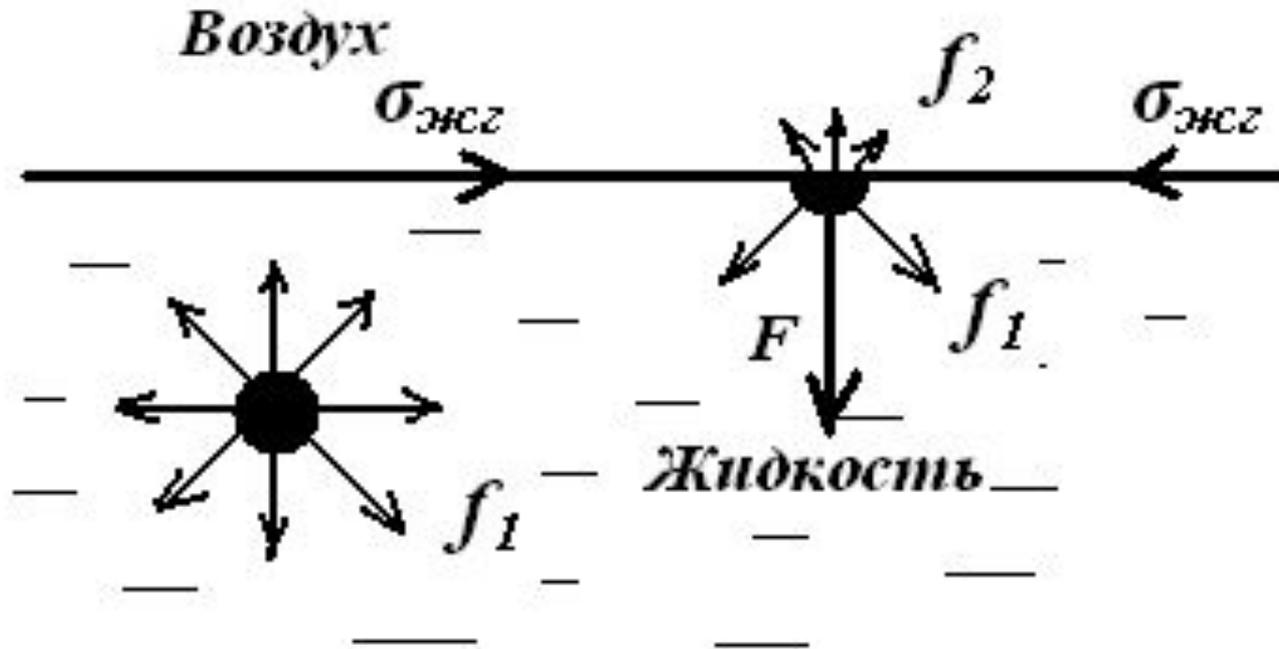
$$G^S = \sigma \cdot S$$

Избыточная поверхностная энергия может уменьшиться за счет:

- ❖ уменьшения площади поверхности: сферическая форма капель (сглаживание поверхности), объединение частиц (коагуляция, агрегация, коалесценция).
- ❖ уменьшения поверхностного натяжения: адсорбция, адгезия, смачивание, образование ДЭС;

# Поверхностное натяжение

Физический смысл поверхностного натяжения



$$f_1 - f_2 = F; \quad \frac{F}{S} = p_M$$

$p_M$  – внутримолекулярное давление

## Энергетическое определение поверхностного натяжения

**Поверхностное натяжение** ( $\sigma$ ) – работа обратимого изотермического процесса, затраченная на образование единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = - \left[ \frac{\delta W_{\text{равн}}}{ds} \right]_{p,T}$$

## Силовое определение поверхностного натяжения

**Поверхностное натяжение** – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Физическая сущность – поверхностные молекулы стремятся уйти вглубь конденсированной фазы, тем самым, сжимая поверхность.

## Термодинамическое определение поверхностного натяжения

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$$

При постоянных  $T, p, n_i, q$  имеем:

$$\sigma = \left[ \frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p, T, n_i, q}$$

$$\sigma = \left[ \frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p, T, n_i} = \left[ \frac{\partial U}{\partial s} \right]_{S, V, n_i} = \left[ \frac{\partial H}{\partial s} \right]_{S, p, n_i} = \left[ \frac{\partial A}{\partial s} \right]_{T, V, n_i}$$

**Поверхностное натяжение** - частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

## Единицы измерения поверхностного натяжения

Энергетическая единица измерения – Дж/м<sup>2</sup>, силовая – Н/м.

Для воды при 293 К:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{м}^2 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н} / \text{м}$$

Одна размерность легко выводится из другой:

$$\text{СИ: } \text{Дж} / \text{м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2 = \text{Н} / \text{м}$$

# Влияние различных факторов на величину поверхностного натяжения

## Химическая природа вещества

Значения поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) некоторых веществ на границе с воздухом

Вещество	T, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	Вещество	T, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Гелий (ж)	3	0,22	Серебро (ж)	1273	920
Бензол	298	28,2	*Серебро (т)	1023	1140
Муравьиная к-та	298	36,3	*Железо (т)	298	3959
Вода	298	71,96	*Вольфрам (т)	298	6814
Ртуть	298	473,5	*Алмаз	298	11400

\* - представлены величины удельной поверхностной энергии

## Зависимость поверхностного натяжения от полярности (диэлектрической проницаемости) жидкости

Вещество	$\epsilon$	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Диэтиловый эфир	4,3	17,2
Этанол	24,2	21,6
Диметилсульфоксид	45	42,9
Вода	81	72,75

Поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей.

Большим поверхностным натяжением обладают вещества, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

# Температура

Т.к. с ростом температуры расстояние между молекулами увеличивается, то с увеличением температуры поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей уменьшается:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P < 0$$

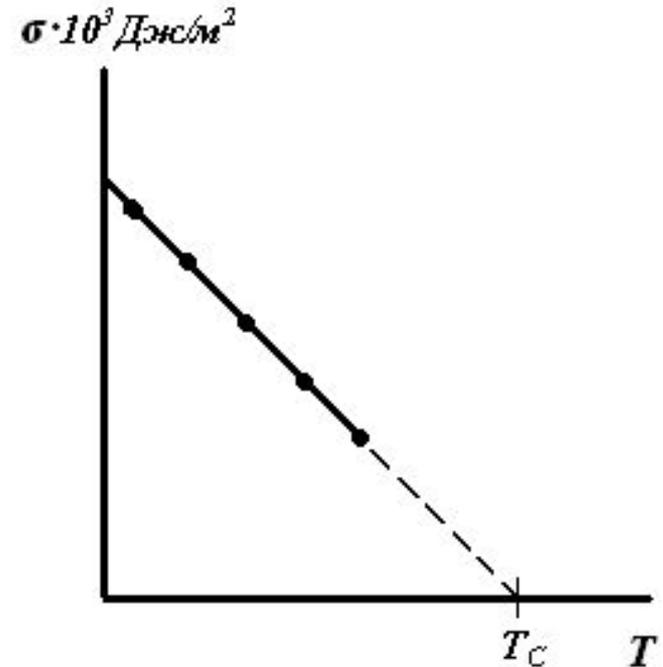
Для большинства неполярных жидкостей зависимость  $\sigma=f(T)$  близка к линейной и выражается уравнением:

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T$$

где:  $\alpha$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения

$$\alpha = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

Для многих веществ температурные коэффициенты поверхностного натяжения находятся в пределах от -0,1 до -0,2 мДж/(м<sup>2</sup>К).



## Природа граничащих фаз

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей зависит от их химической природы (полярности).

**Межфазное натяжение на границе воды ( $\epsilon = 81$ ) с жидкими органическими веществами.**

Вещество ( $ж_2$ )	$\epsilon$	$\sigma_{\text{вода}/ж_2}$ , мДж/м <sup>2</sup>
Бензол	2,27	34,4
Хлороформ	4,72	33,8
Анилин	35,97	4,8
Крезол	42,4	3,9

**Правило Ребиндера:** чем больше разность полярностей жидкостей, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела.

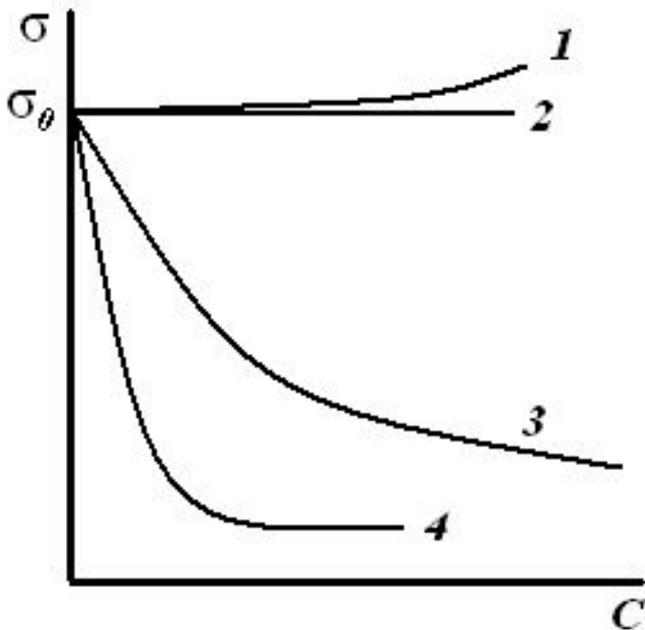
**Правило Антонова (1907):** если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе  $ж_1/ж_2$  равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{ж_1/ж_2} = \sigma_{ж_1/\Gamma} - \sigma_{ж_2/\Gamma}$$

# Влияние природы и концентрации растворенного вещества на поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение раствора  $\sigma$  отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя  $\sigma_0$ . Зависимость  $\sigma$  от концентрации растворенного вещества при  $T = \text{const}$  называют **изотермой поверхностного натяжения**.

Для водных растворов различают несколько типов изотерм поверхностного натяжения.



## Изотермы поверхностного натяжения:

1 и 2 — поверхностно — инактивные вещества (ПИВ);

3 — поверхностно — активные вещества (ПАВ);

4 — мицеллообразующие (коллоидные) ПАВ.

The background features abstract, colorful swirls in shades of purple, green, and blue, interspersed with small yellow triangles. The text is centered in a black serif font.

# Межмолекулярные и межфазные взаимодействия

# Когезия

*Когезия* – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы, обусловленное межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

*Работа когезии* ( $W_K$ ) - работа, затрачиваемая на разрыв тела по сечению, равному единице площади.

$$W_K = 2\sigma$$

Величину  $W_K$  часто называют прочностью на разрыв или когезионной прочностью.

## Адгезия

*Адгезия* – взаимодействие между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

Причина адгезии – молекулярное притяжение контактирующих веществ или их химическое взаимодействие.

*Работа адгезии* ( $W_A$ ) – работа, которую необходимо совершить для разделения двух контактирующих фаз.

Работу адгезии рассчитывают по *уравнению Дюпре*.

$$W_A = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}$$

Применение адгезии: склеивание материалов, нанесение красок, покрытий и т.д.

## Растекание одной жидкости по поверхности другой

**Правило Гаркинса** - растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление молекул растекающейся жидкости ( $W_A > W_K$ ).

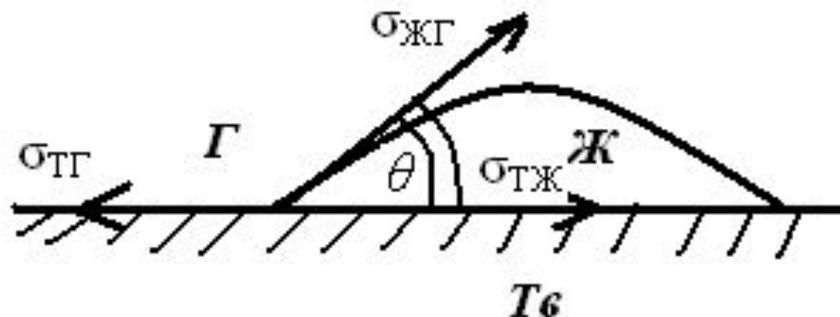
Коэффициент растекания  $\varphi = W_A - W_K$  если  $\varphi > 0$ , то происходит растекание, если  $\varphi < 0$ , растекание не происходит.

Способность к растеканию зависит от когезии наносимой жидкости.

Например, многие органические вещества растекаются по поверхности воды, а вода, как правило, не растекается на поверхности органических веществ.

## Смачивание

**Смачивание** (адгезия жидкости) – взаимодействие жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздух).



В условиях равновесия:  $\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta$

Отсюда:

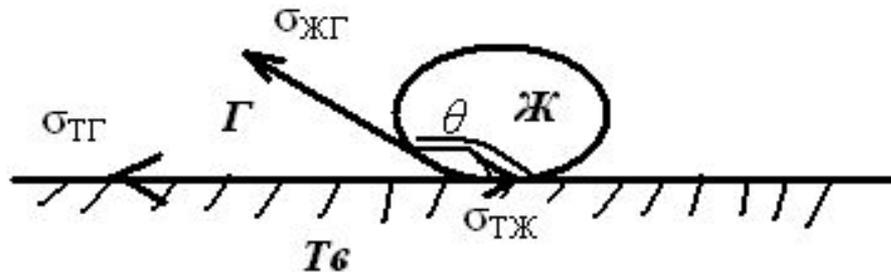
$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

Полученное соотношение называют **законом Юнга**.

## Анализ уравнения Юнга

1. Если  $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$ , то  $\cos \theta > 0$ ,  $\theta < 90^\circ$  - краевой угол острый - *смачивание*. Пример: вода на поверхности металла, покрытого оксидной пленкой.

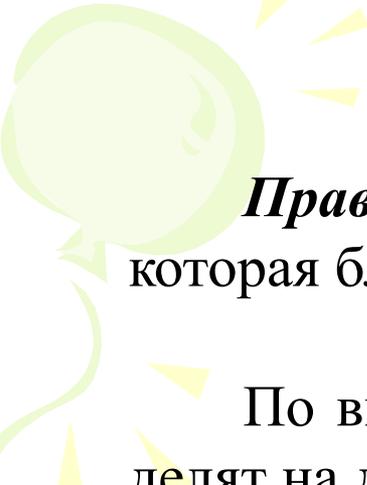
2. Если  $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$ , то  $\cos \theta < 0$ ,  $\theta > 90^\circ$  - краевой угол тупой - *несмачивание*. Пример: вода на парафине или тефлоне.



3. Если  $\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ}$ , то  $\cos \theta = 0$ ,  $\theta = 90^\circ$  - граница между смачиваемостью и несмачиваемостью.

4. Если  $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ЖГ}$ , то  $\cos \theta = 1$  и  $\theta = 0^\circ$  - *полное смачивание (растекание)* – капля растекается в тонкую пленку.

Пример: ртуть на поверхности свинца, очищенного от оксидной пленки.



**Правило:** лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому материалу.

По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на две группы:



❖ **Гидрофильные (олеофобные) материалы** – лучше смачиваются водой, чем неполярными углеводородами: кварц ( $\theta = 0^\circ$ ), малахит ( $\theta = 17^\circ$ ), силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов.



❖ **Гидрофобные (олеофильные) материалы** - лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: парафин ( $\theta = 106^\circ$ ), тефлон ( $\theta = 120^\circ$ ), графит, уголь.

## Связь краевого угла смачивания с работой адгезии

$$W_A = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ} \quad \text{уравнение Дюпре.}$$

Отсюда:  $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = W_A - \sigma_{ЖГ}$

Подставим в уравнение Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} = \frac{W_A - \sigma_{ЖГ}}{\sigma_{ЖГ}} = \frac{W_A}{\sigma_{ЖГ}} - 1$$

- Если  $W_A > \sigma_{ЖГ}$ , то  $\cos \theta > 0$ , смачивание.
- Если  $W_A < \sigma_{ЖГ}$ , то  $\cos \theta < 0$ , несмачивание.

Твердые тела лучше смачивают неполярные жидкости.

## Влияние шероховатости на смачивание

Поверхность реальных твердых тел шероховатая:

$$S_{ш} > S_{гл}$$

$$\frac{S_{\theta}}{S_{\theta_0}} = K > 1$$

где:  $K$  – коэффициент шероховатости.

$$\cos \theta_{ш} = K \cos \theta \quad \text{уравнение Венцеля - Дерягина}$$

- смачивание ( $\cos \theta > 0$ ) шероховатость улучшает смачивание;
- несмачивание ( $\cos \theta < 0$ ), шероховатость улучшает несмачивание.

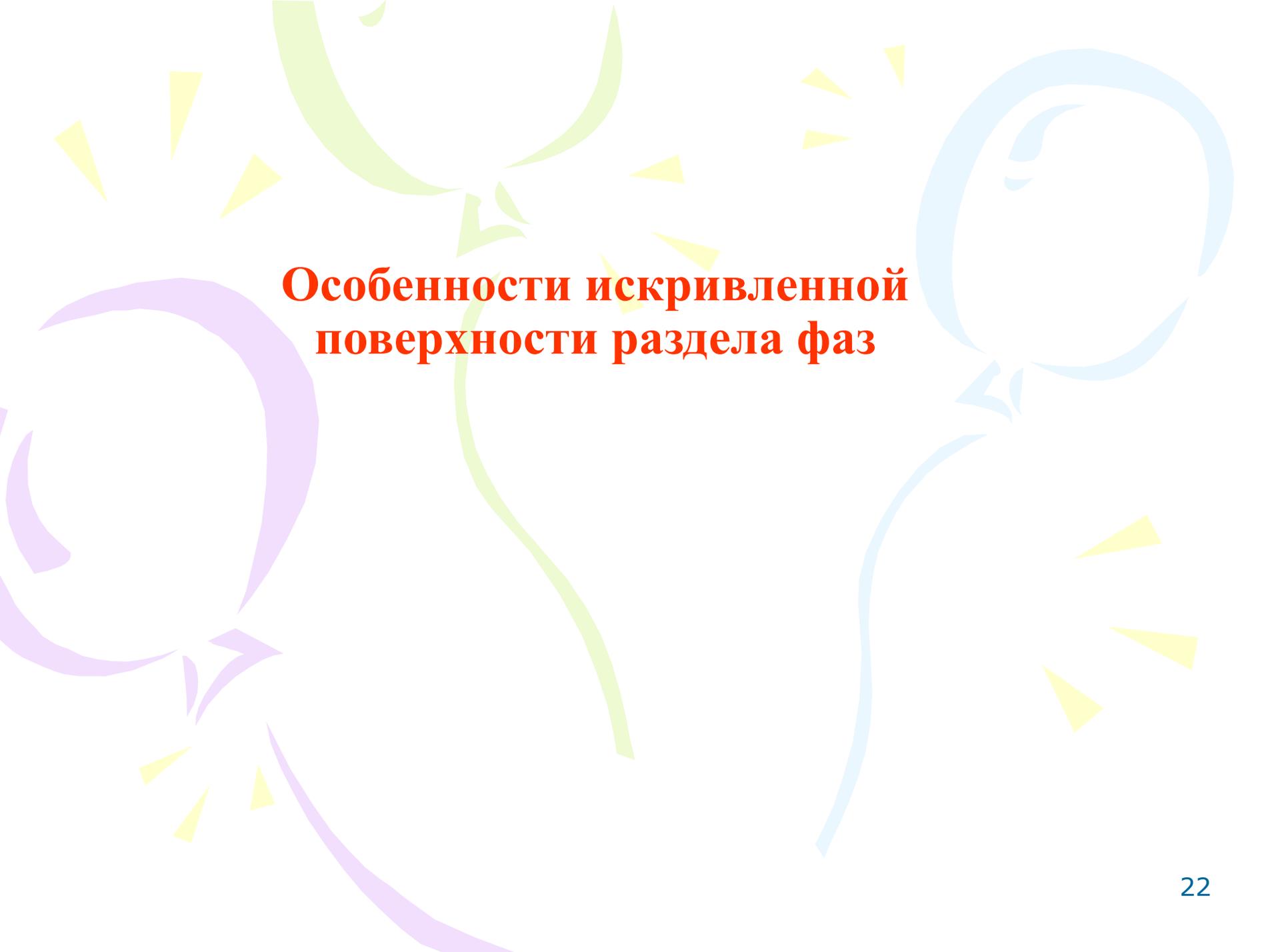
## Флотация

**Флотация** - метод обогащения полезных ископаемых, основанное на их различной смачиваемости (этим методом обогащается около 90% руд цветных металлов).

В случае пенной флотации через водную суспензию измельченной руды барботируют воздух, к пузырькам которого прилипают гидрофобные частицы ценного минерала (чистые металлы или их сульфиды), всплывающие затем на поверхность воды, и с образовавшейся пеной снимаются механически для дальнейшей переработки. Пустая порода (кварц, алюмосиликаты) хорошо смачивается водой и оседает во флотационных машинах.

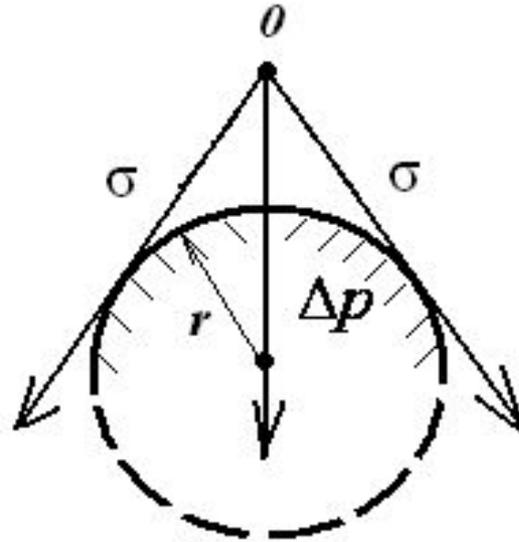
*Пример 1.:* Порошок кварца и серы высыпали на поверхность воды. Какое явление можно ожидать, если краевой угол смачивания для кварца  $0^\circ$ , а для серы  $78^\circ$ .

*Решение:* Т.к. для кварца  $\theta = 0^\circ$  - полное смачивание, то кварц будет полностью смачиваться водой и будет оседать на дно емкости. Для серы  $\theta < 90^\circ$  - неполное смачивание – порошок серы образует суспензию на поверхности воды.

The background features several large, stylized, overlapping swirls in shades of purple, green, and light blue. Interspersed among these swirls are numerous small, yellow, triangular shapes pointing in various directions, creating a dynamic and abstract pattern.

## **Особенности искривленной поверхности раздела фаз**

Важное качество дисперсных систем, связанное с раздробленностью – *резкое увеличение кривизны поверхности.*



В результате искривления поверхности возникает избыточное внутримолекулярное давление  $\Delta p$ .

$$\Delta p = p_{\text{в}} - p_{\text{вн}}$$

$\Delta p$  - разность давлений внутри искривленной и плоской поверхности конденсированной фазы (капли жидкости).

## Уравнение Лапласа (вывод)

В результате искривления поверхности совершается работа  $\delta W$ , которая приводит к изменению объема тела на величину  $dV$ .

$$\delta W = \Delta p dV = -dG$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq - \Delta p dV$$

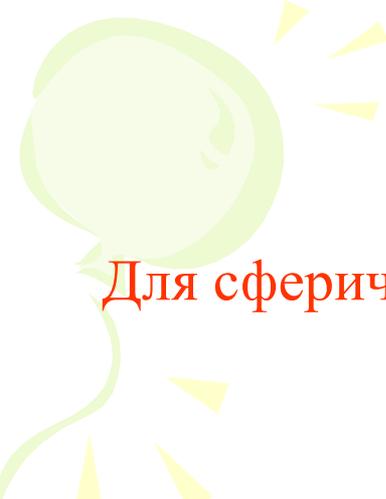
При постоянных  $T, p, n_i, q$  в условии равновесия  $dG = 0$ :

$$0 = \sigma ds - \Delta p dV$$

Тогда:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{ds}{dV} \right)$$

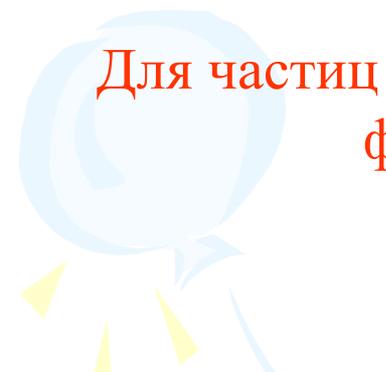
где:  $\frac{ds}{dV}$  - кривизна поверхности.



Для сферических частиц:

$$\frac{ds}{dV} = \frac{2}{r}$$

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}$$



Для частиц цилиндрической формы:

$$\frac{ds}{dV} = \frac{1}{r}$$

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r}$$



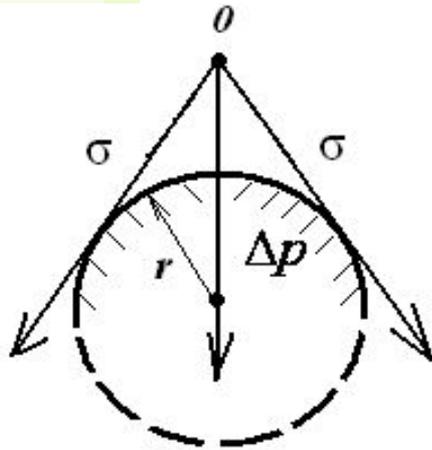
Для частиц произвольной формы:

$$\frac{ds}{dV} = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

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

**уравнения  
Лапласа**

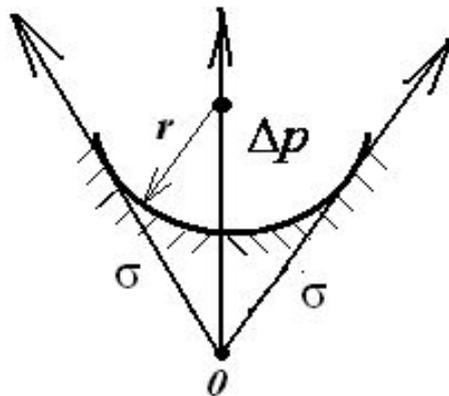
Кривизна поверхности может быть положительной и отрицательной.



Если центр окружности находится внутри тела (выпуклая поверхность), то  $ds/dV > 0$ , тогда  $\Delta p > 0$ .

Дополнительное избыточное давление увеличивает внутреннее давление жидкости (сжимает ее).

$$\Delta p_{\circlearrowleft} = +\frac{2\sigma}{r}$$



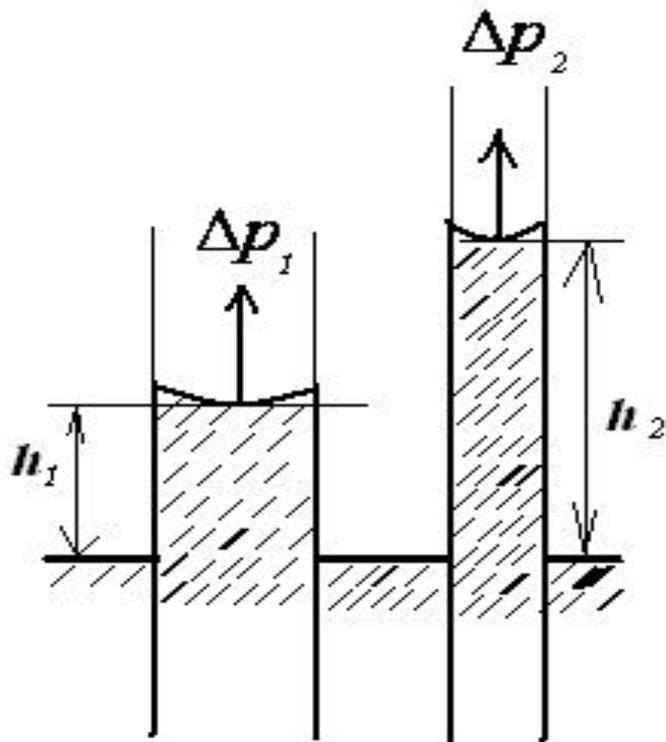
Если центр окружности находится вне тела (вогнутая поверхность), то  $ds/dV < 0$ , тогда  $\Delta p < 0$ .

Дополнительное избыточное давление уменьшает внутреннее давление жидкости (растягивает ее).

$$\Delta p_{\circlearrowright} = -\frac{2\sigma}{r}$$

## Капиллярное поднятие и опускание жидкости

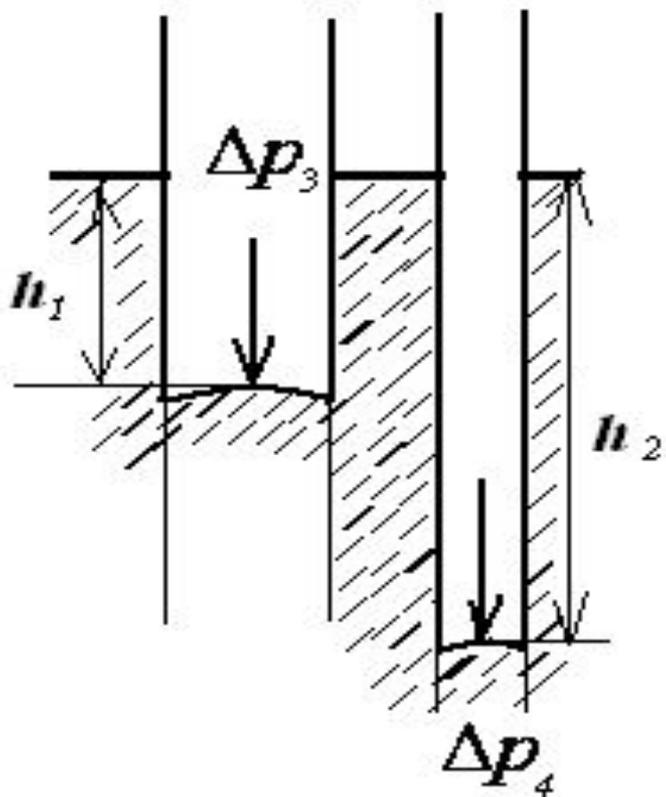
При погружении капилляра в какую-либо жидкость, ее уровень в капилляре меняется.



При смачивании ( $\theta < 90^\circ$ ) образуется вогнутый мениск, жидкость в капилляре поднимается.

Жидкость поднимается тем выше, чем меньше радиус капилляра ( $h_2 > h_1$ ).

*Капиллярное поднятие жидкости*



Несмачивание ( $\theta > 90^\circ$ ), образуется выпуклый мениск, уровень жидкости в капилляре опускается.

Жидкость опускается тем ниже, чем меньше радиус капилляра ( $h_2 > h_1$ ).

***Капиллярная депрессия жидкости***

При равновесии избыточное лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой  $h$ :

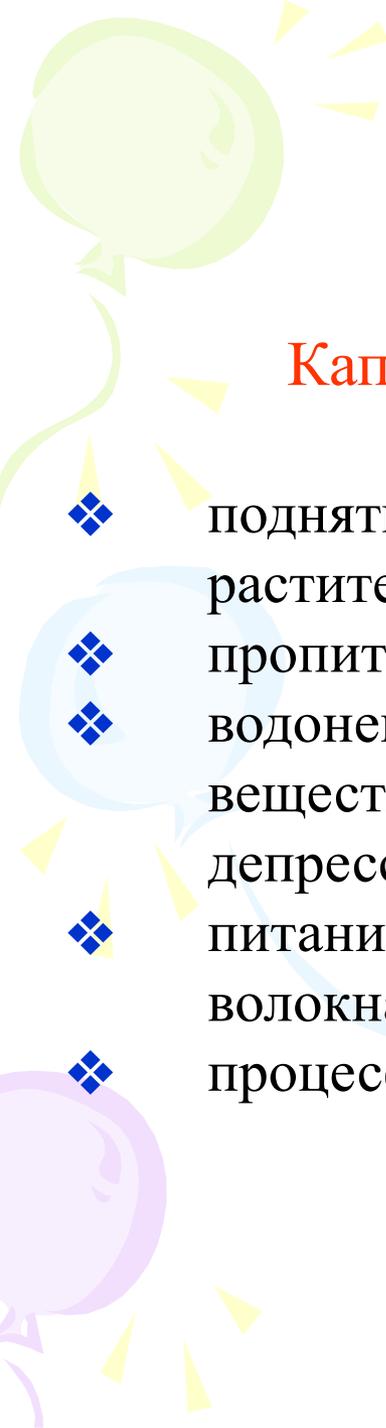
$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = \rho g h, \quad \text{отсюда} \quad h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$$

$$r = \frac{R}{\cos \theta} \quad \text{где: } r \text{ - радиус кривизны; } R \text{ - радиус капилляра.}$$

Высоту капиллярного поднятия жидкости можно вычислить:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R}$$

*уравнение Жюрена*



## Капиллярным поднятием жидкостей объясняется ряд известных процессов и явлений:

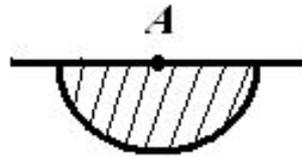
- ❖ поднятие грунтовых вод в почвах обеспечивает существование растительного покрова Земли;
- ❖ пропитка бумаги и тканей – поднятие жидкости в порах;
- ❖ водонепроницаемость тканей – ткани пропитываются веществами, которые вода не смачивает – капиллярная депрессия;
- ❖ питание растений (деревьев) – подъем воды из почвы по волокнам древесины;
- ❖ процессы кровообращения в кровеносных сосудах и т.д.

## Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара

Кривизна поверхности жидкости оказывает влияние на давление насыщенного пара над этой жидкостью.



$$p_{\cap} > p_{-}$$



$$p_{-}$$



$$p_{\cup} < p_{-}$$

## Уравнения Томсона – Кельвина (вывод)

Приращение энергии Гиббса в результате искривления поверхности:

$$dG_{\text{ц}} = -SdT + Vdp$$

При  $T = \text{const}$  для индивидуального вещества  $V = V_m$ ,  
где:  $V_m$  – мольный объем жидкости.

Тогда:  $dG_{\text{ц}} = V_m dp$ , или в интегральной форме:

$$\Delta G_{\text{ц}} = V_m \Delta p \quad (1)$$

Подставим в уравнение (1) уравнение Лапласа, получим:

$$\Delta G_{\text{ц}} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (2) \quad \text{для частиц сферической формы}$$

$$\Delta G_{\text{ц}} = \frac{\sigma V_m}{r} \quad (3) \quad \text{для частиц цилиндрической формы}$$

С другой стороны в процессе испарения ( $T=const$ ) в случае искривленной поверхности:

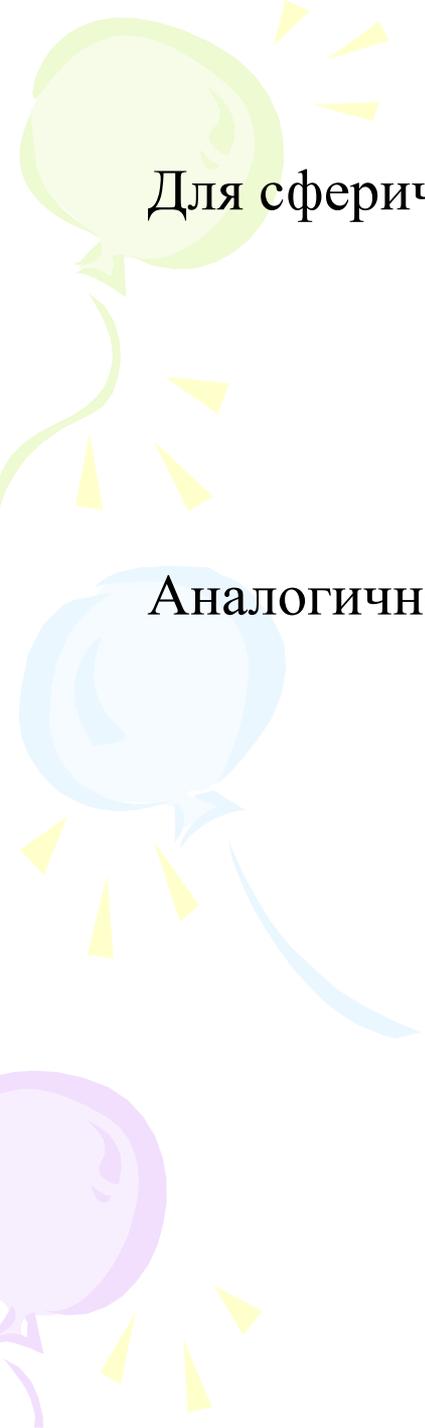
$$dG_{\text{ис}} = \int_{p_-}^{p_{\text{ис}}} V dp = \int_{p_-}^{p_{\text{ис}}} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_{\text{ис}}}{p_-}$$

Или в интегральной форме: 
$$\Delta G_{\text{ис}} = RT \ln \frac{p_{\text{ис}}}{p_-} \quad (4)$$

Приравняем уравнение (4) к уравнению (2), для сферической поверхности получим:

$$RT \ln \frac{p_{\text{ис}}}{p_-} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad \ln \frac{p_{\text{ис}}}{p_-} = \frac{2\sigma V_m}{rRT}$$

$$\frac{p_{\text{ис}}}{p_-} = e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}}$$



Для сферической поверхности:

$$p_{\text{с}} = p_{-} \cdot e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}}$$

Аналогично, для цилиндрической поверхности:

$$p_{\text{с}} = p_{-} \cdot e^{\pm \frac{\sigma V_m}{rRT}}$$

***Уравнения Томсона – Кельвина***

## Капиллярная конденсация

$$p_{\cup} = p_{-} \cdot e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}}$$

$$p_{\cup} = p_{-} \cdot e^{\frac{\sigma V_m}{rRT}}$$

При отрицательной кривизне (вогнутая поверхность), давление насыщенного пара будет меньше чем над плоской:  $p_{\cup} < p_{-}$

С уменьшением радиуса кривизны  $r$ , давление насыщенного пара будет уменьшаться:  $r \downarrow, p_{\cup} \downarrow$

**Вывод:** чем уже капилляр, тем меньше давление насыщенного пара.

**Рекуперация** – возвращение газообразных продуктов производства, потерянных в технологическом цикле, вновь в производство: на тонкопористых сорбентах газообразные продукты конденсируются при значительно более низких давлениях, чем на поверхности.

## Изотермическая перегонка

$$p_{\circlearrowleft} = p_{-} \cdot e^{+\frac{2\sigma V_m}{rRT}} \qquad p_{\circlearrowright} = p_{-} \cdot e^{+\frac{\sigma V_m}{rRT}}$$

При положительной кривизне (выпуклая поверхность) давление насыщенного пара будет больше, чем над плоской поверхностью:

$$p_{\circlearrowleft} > p_{-}$$

С уменьшением радиуса кривизны давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью будет увеличиваться:  $r \downarrow, \quad p_{\circlearrowleft} \uparrow$

**Вывод:** давление насыщенного пара над мелкими каплями жидкости будет всегда выше, чем над крупными.

Процесс изотермической перегонки является причиной выпадения атмосферных осадков (дождя); образования сталактитов и сталагмитов, образование вторичных рудных месторождений.

# Влияние дисперсности (кривизны поверхности) на различные физико-химические процессы

## 1. Влияние дисперсности на реакционную способность веществ

Реакционная способность вещества определяется изменением энергии Гиббса. Приращение энергии Гиббса в результате изменения дисперсности системы  $\Delta G_\delta$  при  $T = \text{const}$  запишется:

$$dG_\delta = V dp \quad \text{или в интегральной форме} \quad \Delta G_\delta = V \Delta p$$

Для сферической выпуклой поверхности  $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$

Тогда:

$$\Delta G_\delta = V \Delta p = V \cdot \frac{2\sigma}{r} = V \cdot \frac{4\sigma}{d} = V \cdot 4\sigma \cdot D = 4\sigma V D$$

**Величина  $\Delta G_\delta$  показывает, на сколько изменилась энергия Гиббса в результате раздробленности дисперсной фазы.**

Частицы с искривленной поверхностью приобретают дополнительную свободную энергию и обладают повышенной реакционной способностью, что оказывает большое влияние на интенсификацию различных процессов, в том числе и технологических.

## 2. Связь дисперсности с константой равновесия

Степень дисперсности вещества влияет на равновесие химической реакции. Изменение энергии Гиббса в результате искривления поверхности связано с константой равновесия химической реакции уравнением:

$$\Delta G_{\delta}^0 - \Delta G_0^0 = RT \ln \frac{K_{\delta}}{K}$$

где:  $\Delta G_{\delta}^0$  - приращение энергии Гиббса, обусловленное дисперсностью,  $K$  и  $K_{\delta}$  – константы равновесия реакции с учетом недиспергированных и диспергированных веществ.

**Вывод:** повышение дисперсности конечных или исходных веществ приводит к сдвигу равновесия химической реакции и к изменению константы равновесия, т.е. дисперсность влияет на равновесие подобно влиянию температуры и давления.

### *Пример:*

- Золото не взаимодействует с соляной кислотой, а коллоидное золото в ней растворяется.
- Серебро, практически не растворимое в обычном состоянии, проявляет бактерицидное действие в высокодисперсном состоянии (препараты колларгол, протаргол).

### 3. Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов

С изменением дисперсности меняется температура фазового перехода веществ.

При постоянном давлении изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности в соответствии с объединенными уравнениями первого и второго начал термодинамики запишется:

$$dG_{\delta} = -SdT \quad \text{или в интегральном виде:} \quad (1) \quad \Delta G_{\delta} = -S\Delta T$$

где:  $\Delta T = T_{\delta} - T$

$T_{\delta}$  – температура фазового перехода вещества в диспергированном состоянии,  $T$  – температура фазового перехода вещества в макросостоянии.

Изменение энергии Гиббса через уравнение Лапласа для сферической поверхности запишется:

$$\Delta G_{\delta} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (2)$$

Приравняем уравнения (1) и (2), получим:

$$-S\Delta T = \frac{2\sigma V_m}{r}$$

Из второго начала термодинамики:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$$

Выразим  $\Delta T$ :

$$-\Delta T = \frac{2\sigma V_m T_{\text{ф.н.}}}{\Delta H_{\text{ф.н.}} r}$$

Заменим:  $-\Delta T = -(T_\delta - T)$  на  $\Delta T = T - T_\delta$

Тогда получим: 
$$\Delta T = T - T_\delta = \frac{2\sigma V_m T_{\text{ф.н.}}}{\Delta H_{\text{ф.н.}} r}$$

где:  $\Delta T$  - изменение температуры при фазовом переходе при диспергировании.

Из уравнения следует, что при  $\Delta H_{\text{ф.н.}} > 0$  (плавление и испарение), с уменьшением размера частиц  $r$  изменение температуры фазового перехода вещества в диспергируемом и макросостоянии  $\Delta T$  увеличивается:

$$\downarrow r \quad (\uparrow D) \quad \Delta T \uparrow \quad T_\delta \downarrow$$

Изменение температуры фазового перехода с изменением дисперсности тем больше, чем выше температура фазового перехода, больше поверхностное натяжение и меньше теплота фазового перехода. Поэтому для тугоплавких веществ наблюдается более сильный эффект понижения температуры плавления с постом дисперсности.

## Влияние степени дисперсности на температуру плавления металлов

Длина ребра кубика $r$ , нм	Температура плавления, К	
	калий	серебро
Недиспергируемое вещество	336	1235
100	279	1110
50	222	973
20	50	593

При увеличении дисперсности вещества температура его плавления уменьшается, причем очень ощутимо. Это явление используется при получении стекол, керамики, в порошковой металлургии.

## Методы определения поверхностного натяжения

Методы бывают: динамические и статические.

### Метод наибольшего давления пузырька газа (метод Ребиндера)

Метод основан на измерении избыточного внутримолекулярного давления  $\Delta p$ , возникающего в жидкости в момент проскока газового пузырька. По уравнению Лапласа:  $\Delta p = 2\sigma/r$ .

Измерения проводят относительным способом: находят наибольшее давление пузырька газа в стандартной жидкости и в исследуемом растворе:

$$\sigma_{H_2O} = \frac{r\Delta p_{H_2O}}{2}$$

$$\sigma_X = \frac{r\Delta p_X}{2}$$

$$\sigma_X = \sigma_{H_2O} \frac{\Delta p_X}{\Delta p_{H_2O}} = \sigma_{H_2O} \frac{\Delta h_X}{\Delta h_{H_2O}}$$

## Сталагмометрический метод (метод счета капель)

При вытекании жидкости из капилляра сталагмометра вес образующейся капли в момент отрыва капли равен силе, стремящейся удержать каплю:

$$\frac{V\rho g}{n} = 2\pi R\sigma$$

Поверхностное натяжение жидкости будет равно:

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left( \frac{\rho}{n} \right)$$

Для каждого сталагмометра:

$$\frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} = \text{const}$$

Чтобы исключить характеристики сталагмометра, подсчитывают число капель исследуемой и стандартной жидкостей:

$$\sigma_X = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O} \rho_X}{n_X \rho_{H_2O}}$$

## Статические методы

### Метод поднятия жидкости в капилляре

В основе лежит уравнение Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R}$$

На практике  $\theta$  не известен. В этом случае принимают, что жидкость полностью смачивает стенки капилляра ( $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos \theta = 1$ ), тогда уравнение Жюрена запишется в виде:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$$

Отсюда поверхностное натяжение жидкости будет равно:

$$\sigma = \frac{h\rho g R}{2}$$