

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:

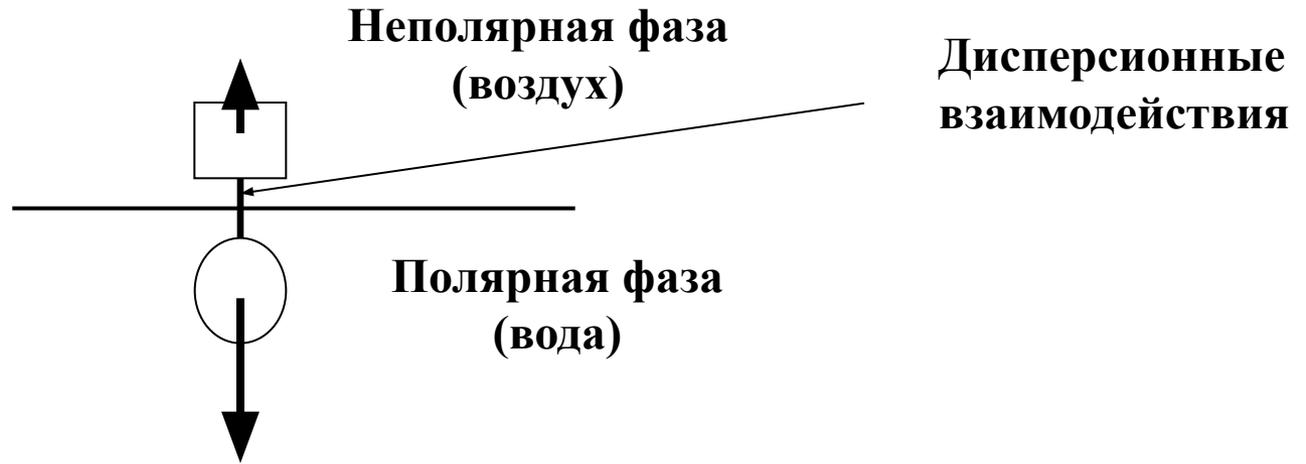
ВЮ

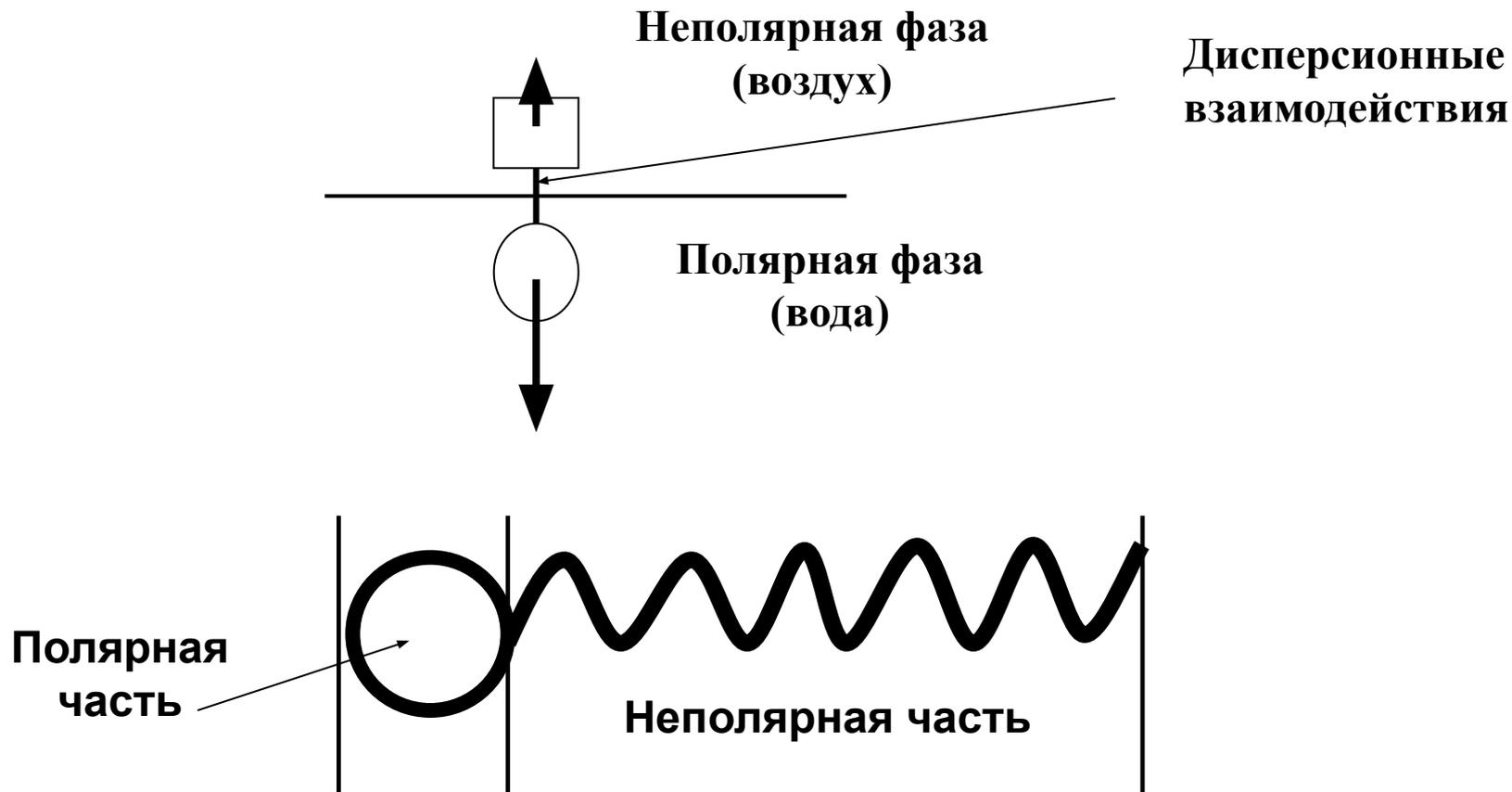
Два физико-химических параметра, характеризующие дисперсные системы:

- 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





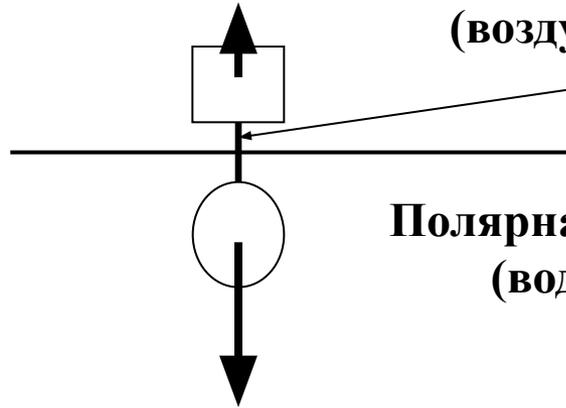
Мыло – **soap**

Моющее средство – **detergent**

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

**Неполярная фаза
(воздух)**

**Дисперсионные
взаимодействия**

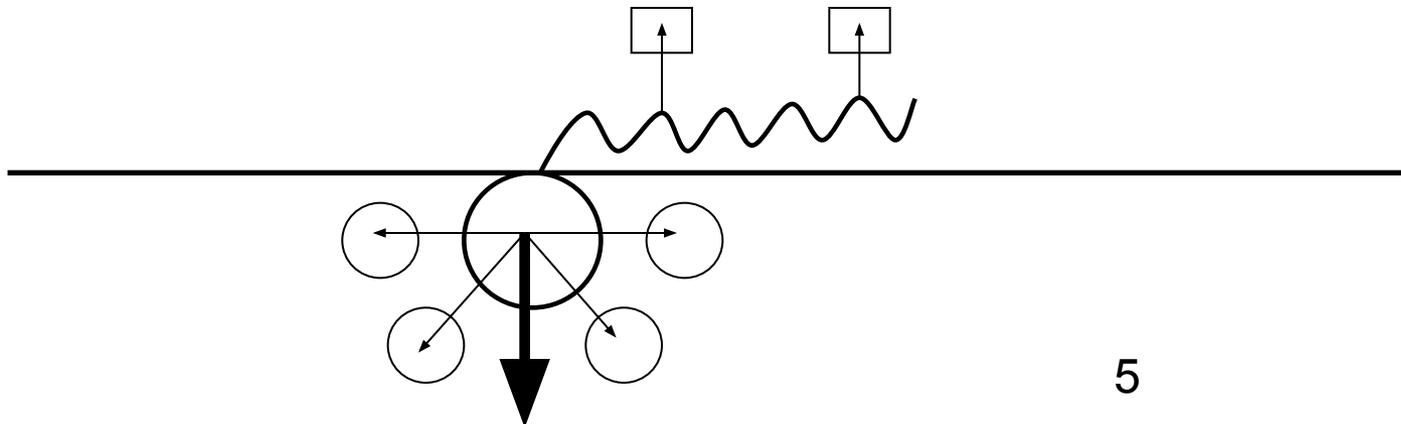


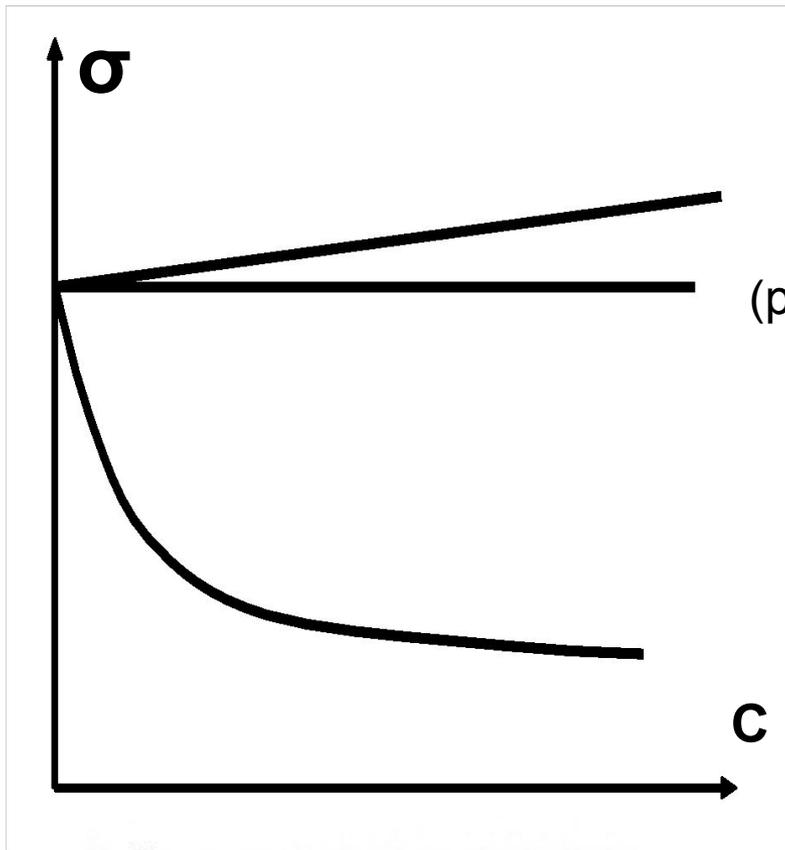
**Полярная фаза
(вода)**

**Полярная
часть**



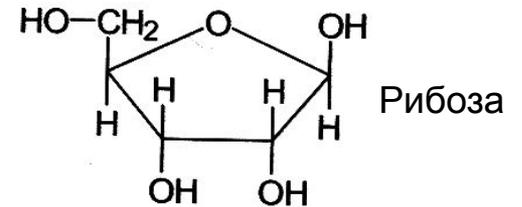
Неполярная часть



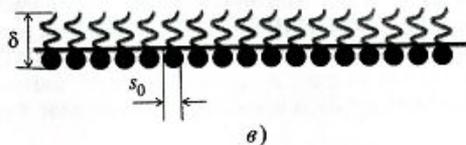
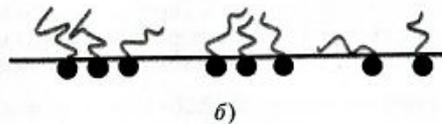
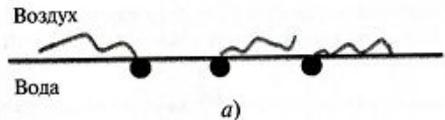


Поверхностно-инактивные вещества
(растворы неорганических электролитов)

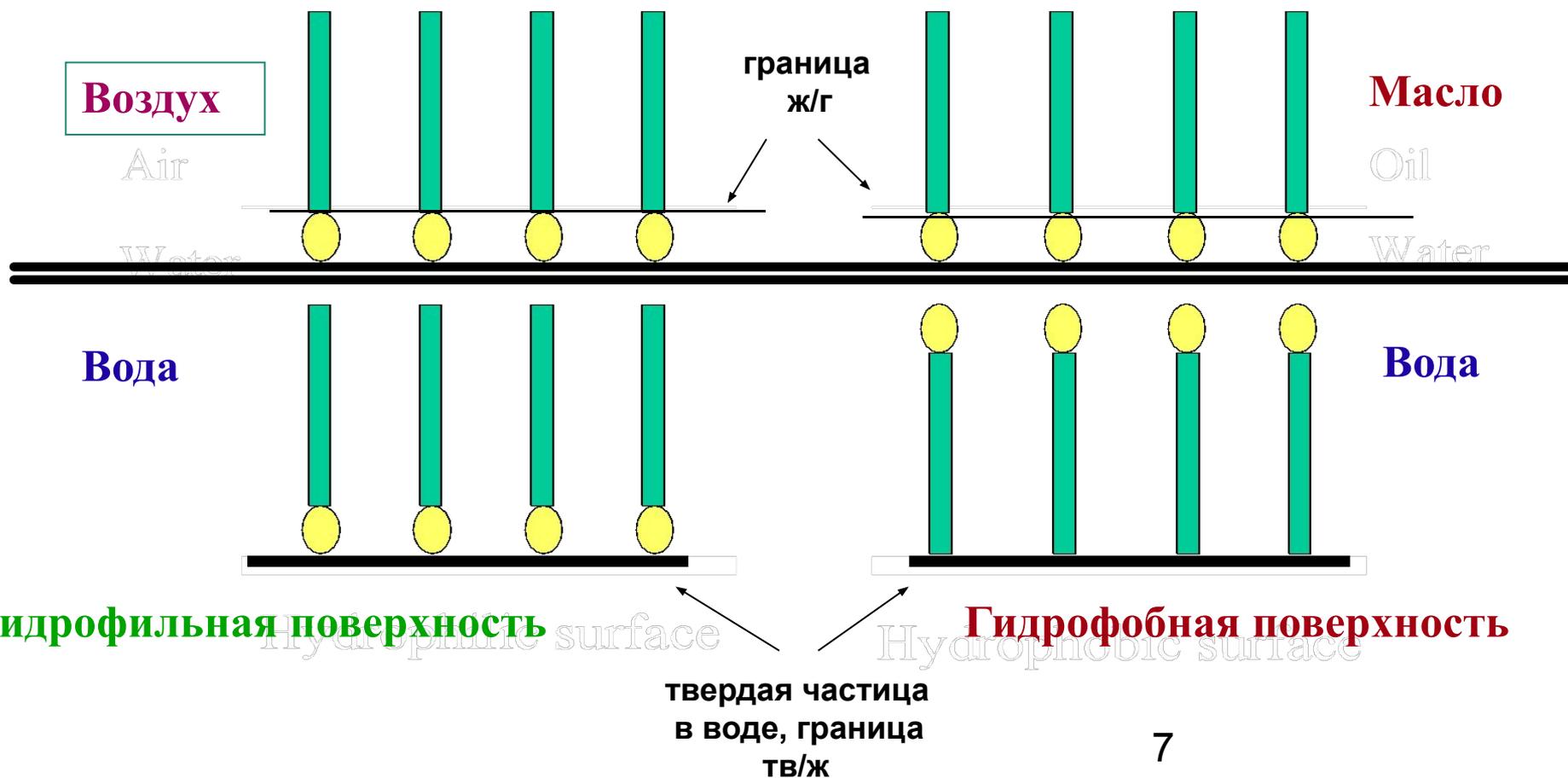
Поверхностно-индифферентные
вещества



Поверхностно-активные вещества (ПАВ)



Адсорбция ПАВ на различных поверхностях

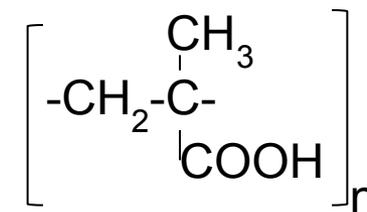
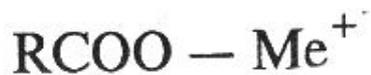


ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

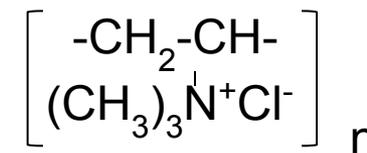
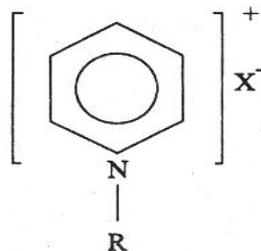
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ВМС)

Ионогенные:

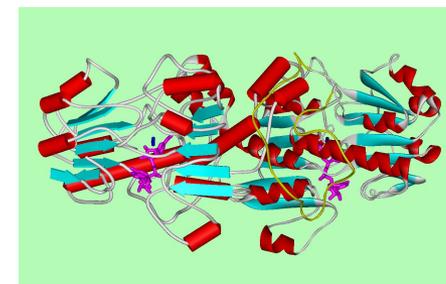
- Анионоактивные



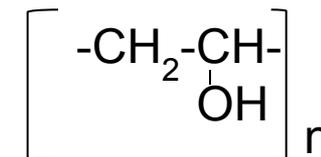
- Катионоактивные



- 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 - Δp –разность давлений в соседних фазах, разделенных искривленной поверхностью

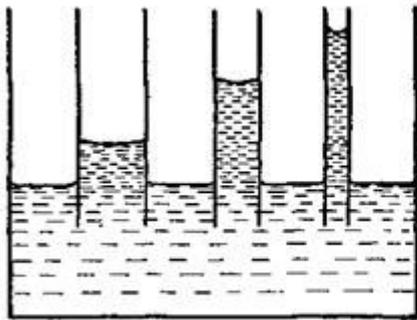
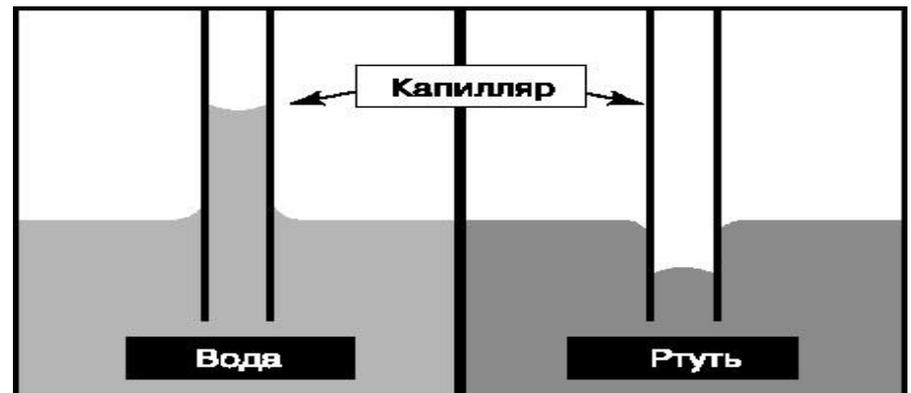


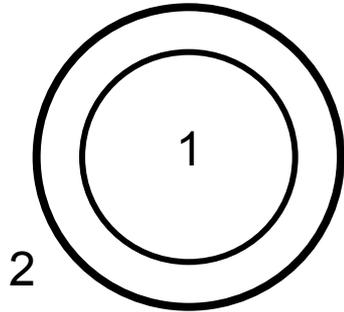
Рис. 3.35.



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

$$dV = xy dz$$

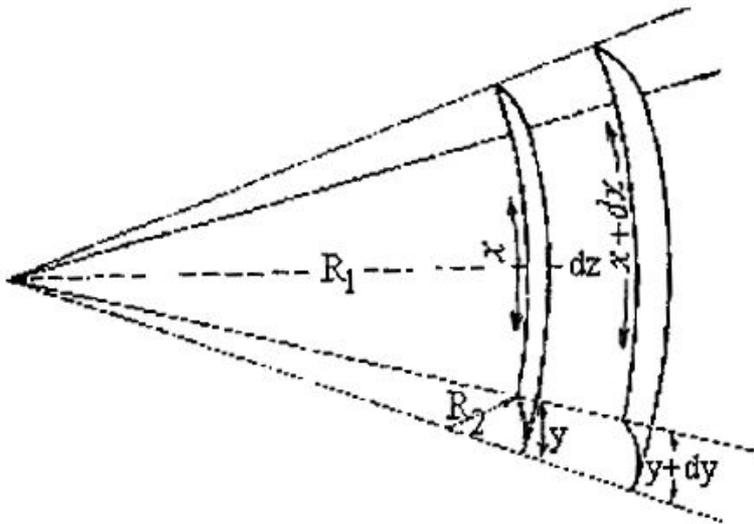
Из подобия треугольников, приведенных на рис. , следует, что

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

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

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

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



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

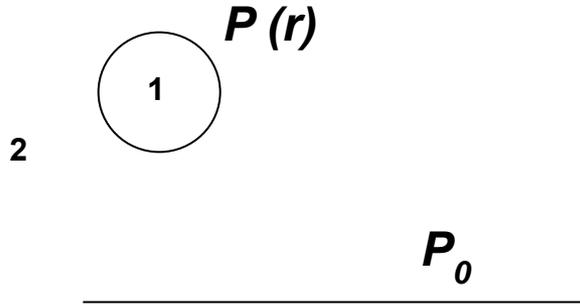
$$\sigma(x dy + y dx) = \Delta P + xy dz$$

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

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

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

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

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

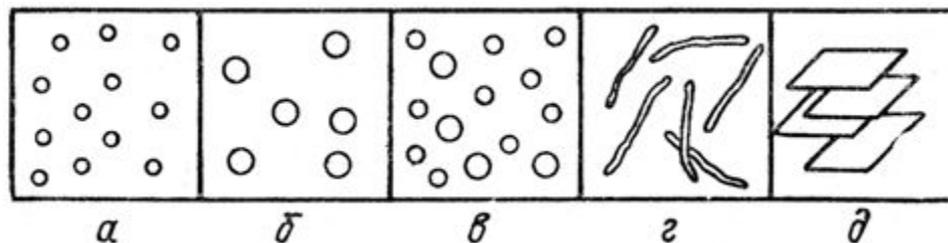
Закон

Гиббса – Фрейндлиха - Оствальда

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

Изотермическая перегонка вещества

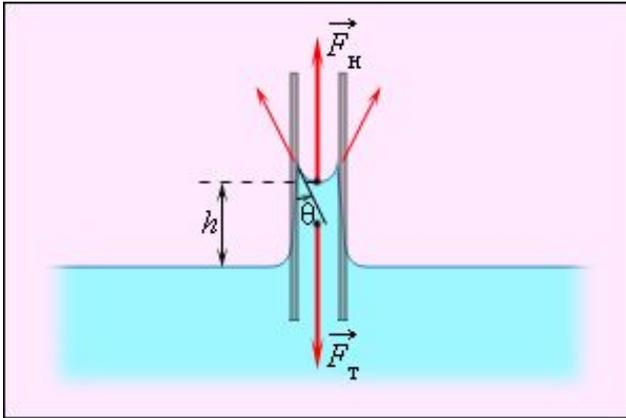
– перенос вещества в дисперсных системах от малых частиц к более крупным. Во времени при постоянной температуре.



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.

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

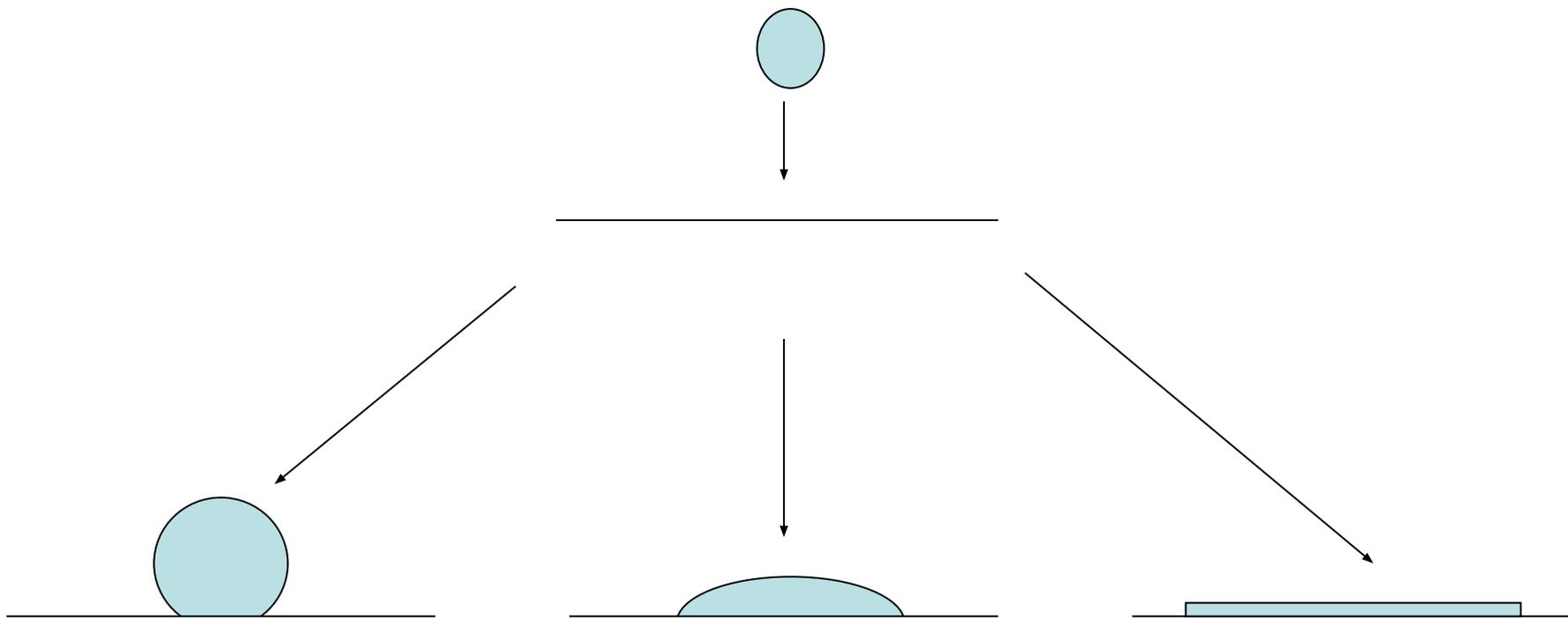
**Зависимость формы капли от соотношения радиуса капли (R)
и капиллярной постоянной воды (a):**



$R < a$



$R > a$



Несмачивание

Смачивание

Полное растекание

Смачивание твердых тел

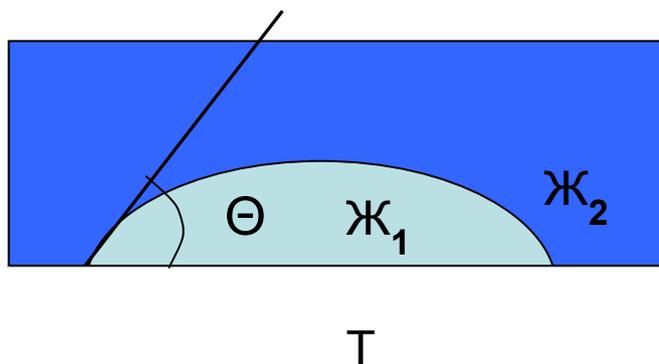
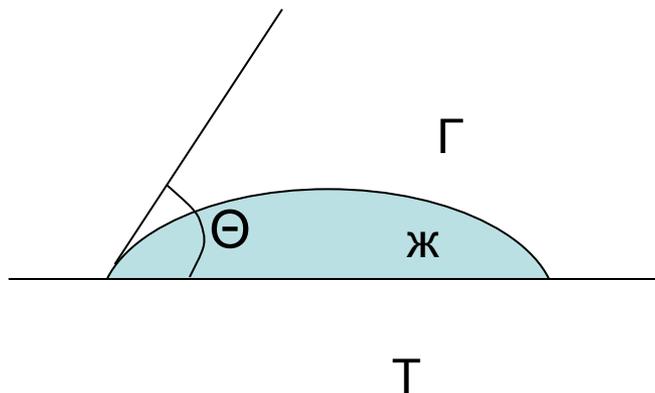
Смачивание. Краевой угол смачивания. Уравнение Юнга.

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

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

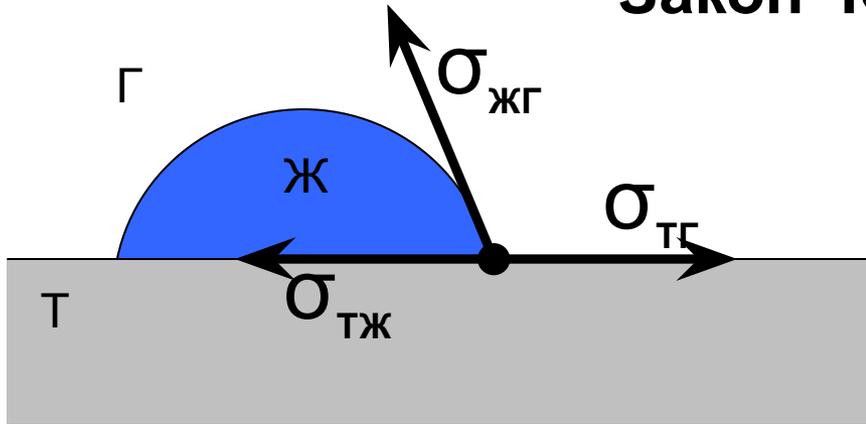
Гидрофильность и гидрофобность поверхности твердых тел; количественные характеристики гидрофильности и гидрофобности твердых тел и порошков

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



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

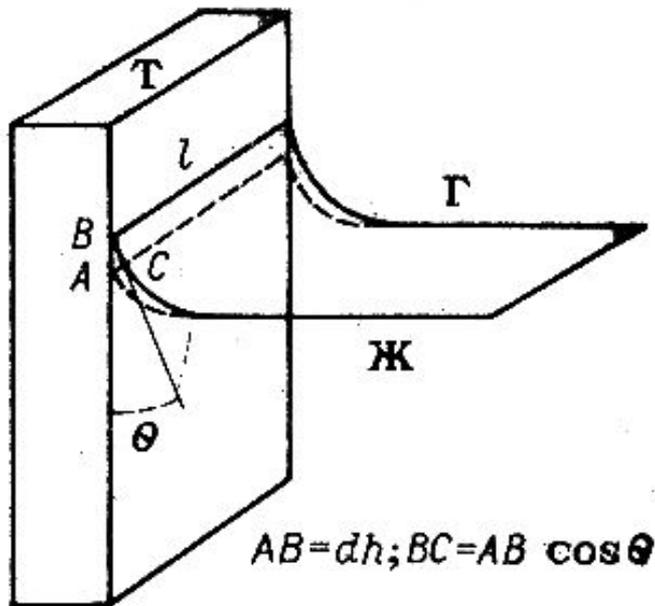
Закон Юнга



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

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

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

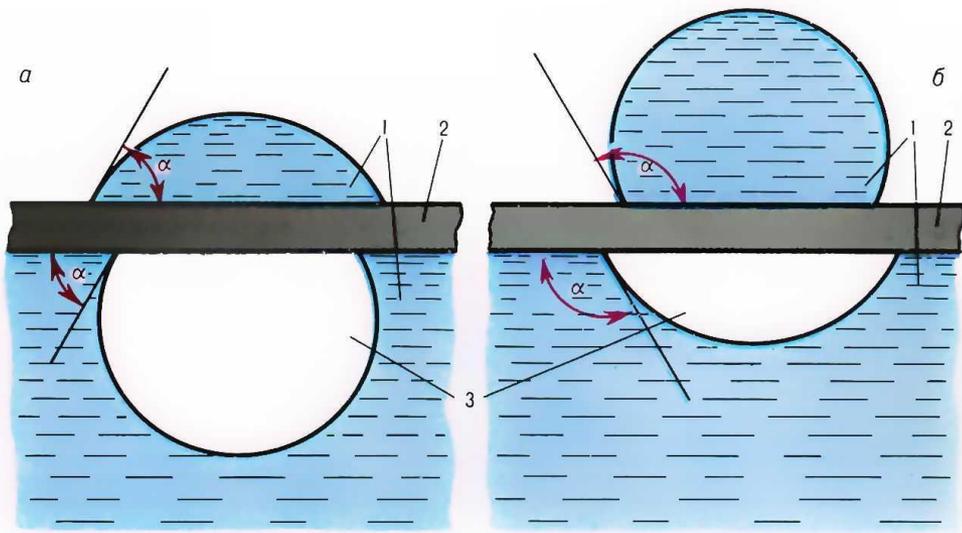


$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

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

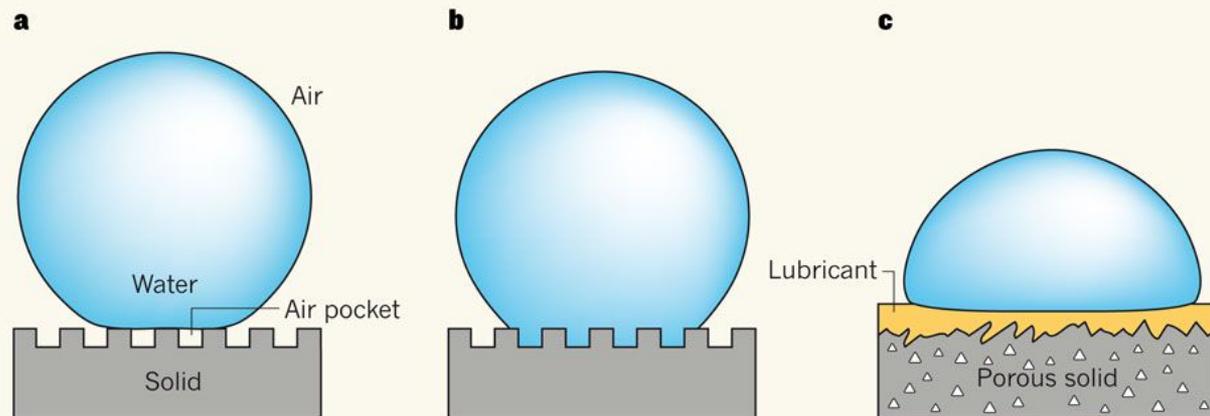
$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_K}{20 W_K}$$

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

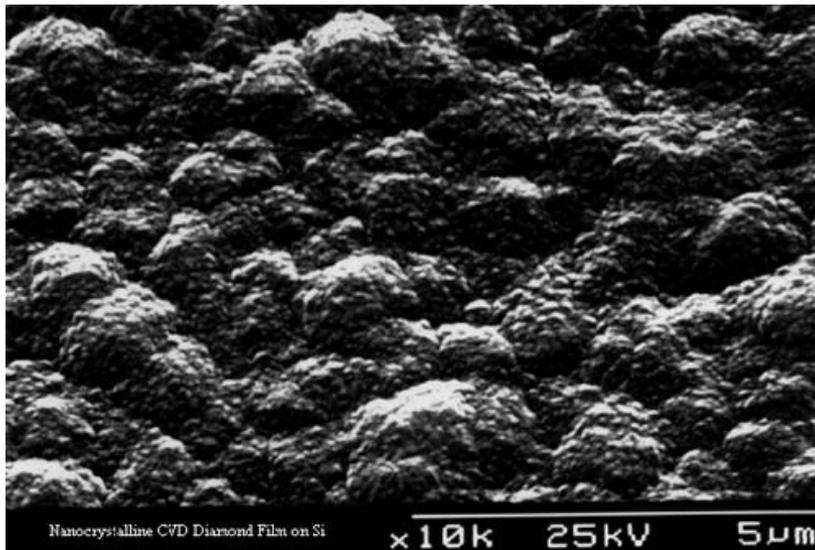


Смачивание: $0 < \theta < 90^\circ$;
 $\cos \theta > 0$;
 Лиофильная (гидрофильная)
 поверхность

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

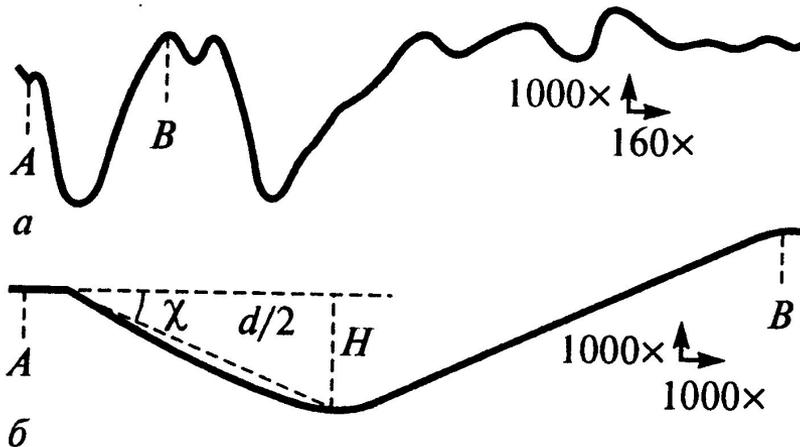


ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ НА СМАЧИВАНИЕ



Коэффициент шероховатости

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



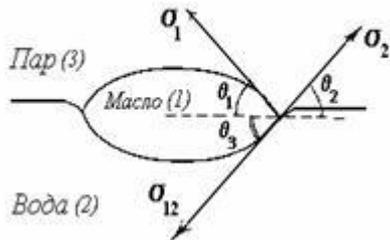
$$H = \frac{d}{2} \operatorname{tg}\chi$$

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

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

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 : $W_k = 2\sigma$

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

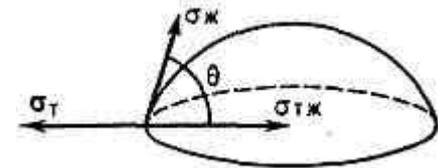
Используем уравнение Юнга $\sigma_{т/г} = \sigma_{т/ж} + \sigma_{ж/г} \cos \theta$

Заменяем σ 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)

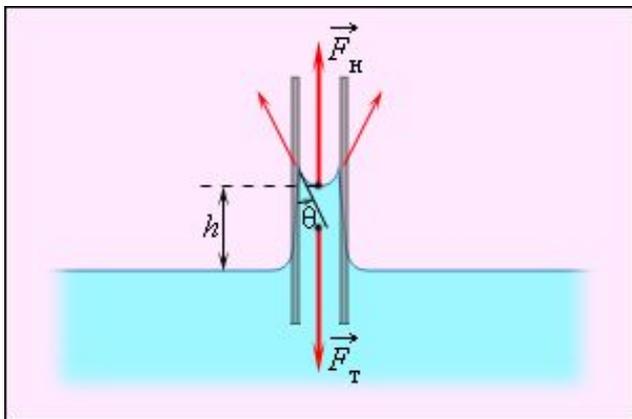
Для легкоподвижных границ выделяют группы методов по степени достижения равновесия: статические, полустатические и динамические

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:

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

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

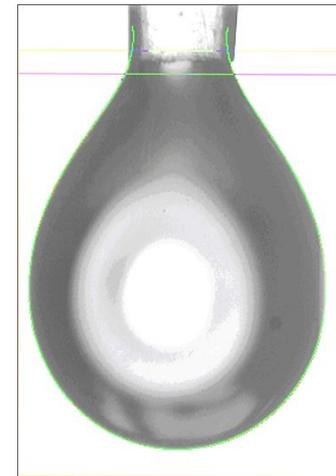
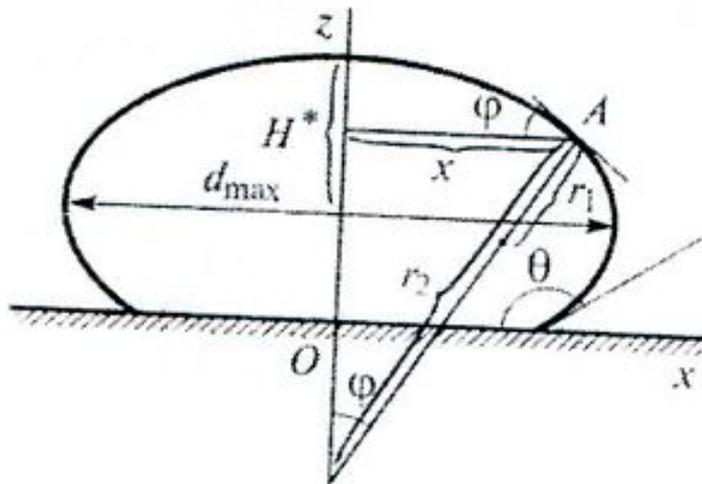
Используют тонкие капилляры; выбирают материал капилляра, обеспечивающий $\theta=0$;

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

Изучение формы капель.

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

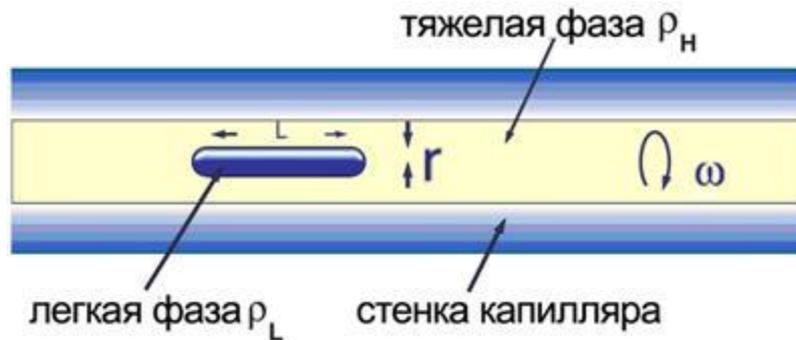
Находят характерные геометрические параметры, например, максимальную ширину, d_{\max} , и расстояние от вершины до максимального сечения. Затем по таблицам численного интегрирования уравнения Лапласа находят σ . Особенно ценный метод при высоких температурах.



Метод «вращающейся капли»

Капля жидкости плотностью ρ_1 помещается в трубку с более тяжелой (плотность ρ_2) жидкостью. При вращении трубки с угловой скоростью ω капля вытягивается вдоль оси, принимая приближенно форму цилиндра радиуса r . Метод применяют для измерения малых σ на границе двух жидкостей. Измеряют высоту столбика жидкости, в который вытягивается капля при вращении со скоростью ω :

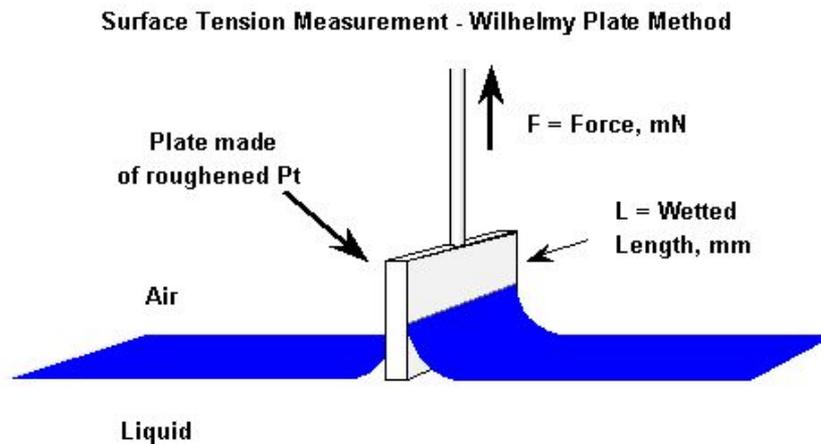
$$\sigma = \omega^2 (\rho_H - \rho_L) r^3/4 \quad - \text{уравнение Воннегута}$$



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

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

σ 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 σ с длиной волны.

Сопоставление полученных таким способом значений σ 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.

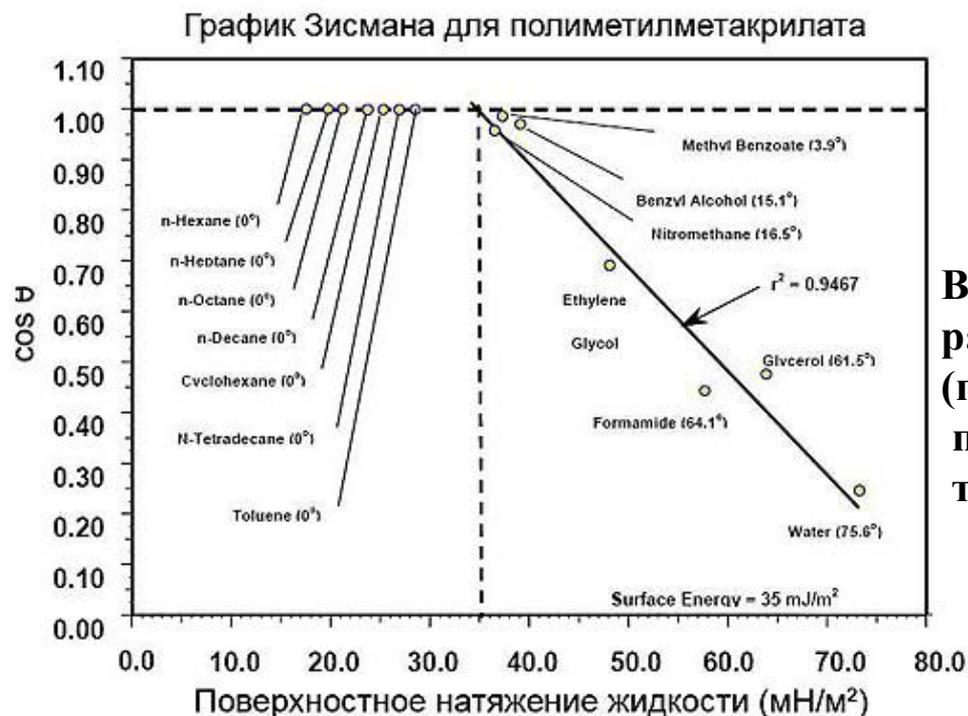
В эксперименте обычно измеряется длина волны l . Она определяется частотой колебаний f , и так как $u = lf$, то справедливо

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

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) - (σ_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 C_2I_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.

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