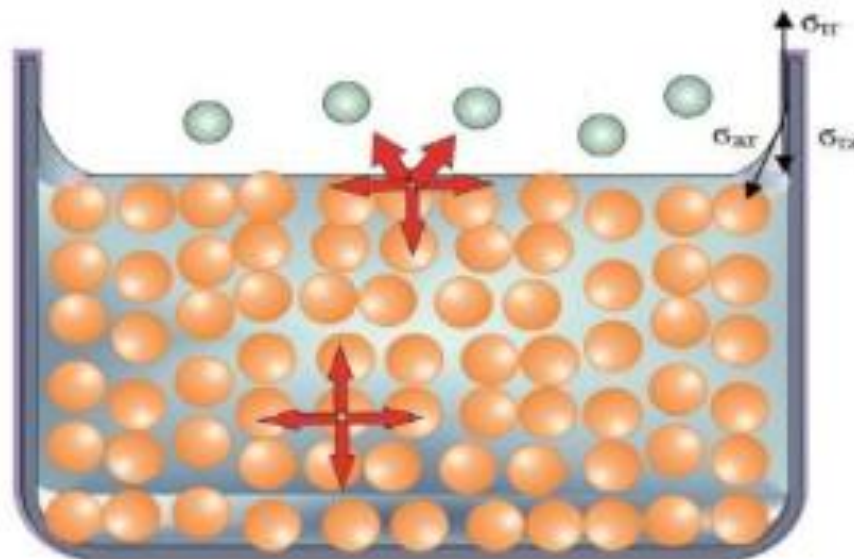
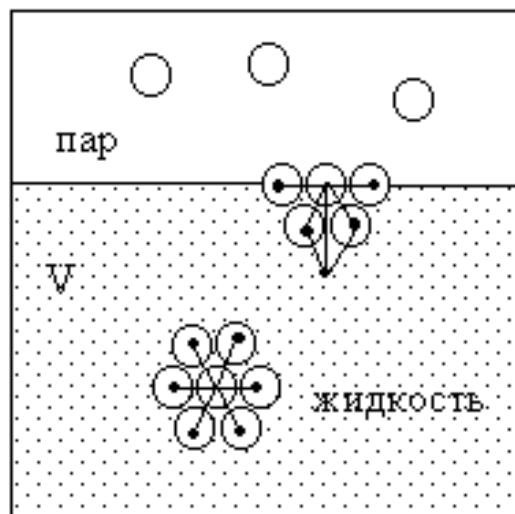




Поверхностные явления



На границе раздела фаз протекают процессы, обусловленные особенностями состава и строения поверхностей. Такие процессы называют поверхностными явлениями.

Поверхностные явления

Физические

- Капиллярные явления
- Смачивание
- Коагуляция
- Коалесценция
- Адгезия
- Когезия

Химические

- Адсорбция
- Коррозия

<https://ppt-online.org/81440>

Поверхность раздела фаз - слой от одного до нескольких молекулярных диаметров, возникающий на границе раздела фаз.

Существует 5 типов: **T-G**, **T-J**, **T-T**, **J-G**, **J-J**.

Поверхность раздела фаз характеризуется следующими параметрами:

1. Удельная поверхность фазы $S_{уд}$.

2. Свободная поверхностная энергия G_s

3. Поверхностное натяжение σ

Фаза – однородная часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковый химический состав и одинаковые значения термодинамических параметров.

Удельная поверхность фазы $S_{уд}$ – это величина, равная отношению площади поверхности к её объему или массе.

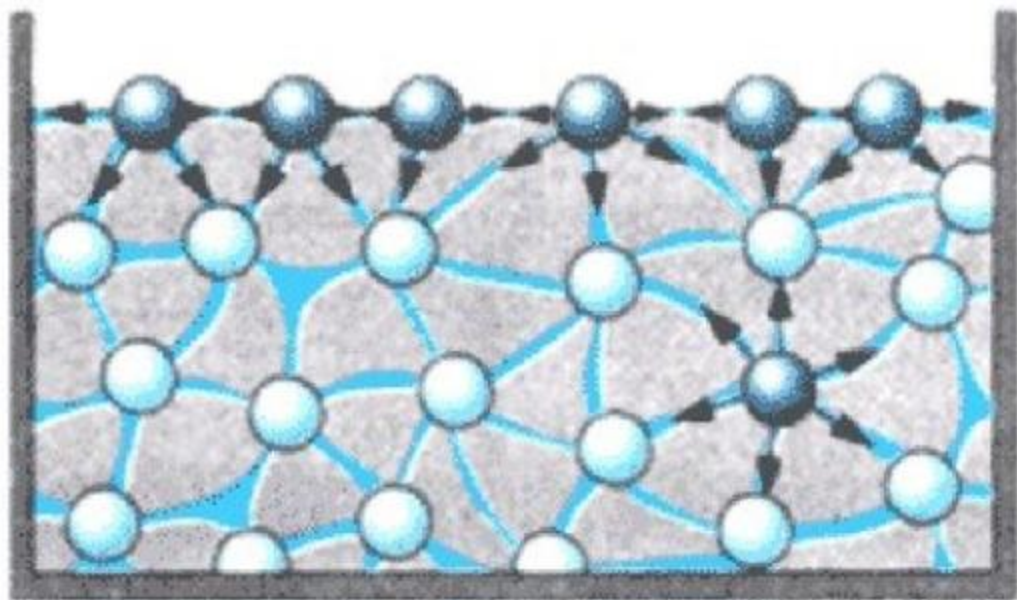
$$S_{уд} = S / V \quad \text{или} \quad S_{уд} = S / m$$

$$[m^2/m^3 = 1/m \quad \text{или} \quad m^2/kg]$$

Она зависит от кривизны поверхности дисперсности фаз.

Поверхностная энергия

Всякая поверхность характеризуется запасом так называемой поверхностной энергии (G_s или F). В эту энергию превращается работа, затрачиваемая на образование поверхности раздела. Ее создают некомпенсированные силовые поля частиц поверхностного слоя, которые направлены в окружающую среду.



Поверхностная энергия (G_s) зависит от величины поверхностного натяжения (σ) и площади поверхности (S). Эта зависимость выражается уравнением:

$$G_s = \sigma S, \text{ где}$$

G_s - [Дж (н м)],

σ - [н м⁻¹],

S - [м²].

Поверхностная энергия подчиняется основным законам ТД:

Согласно первому закону ТД, поверхностная энергия может переходить в химическую, электрическую и свободную энергию Гиббса.

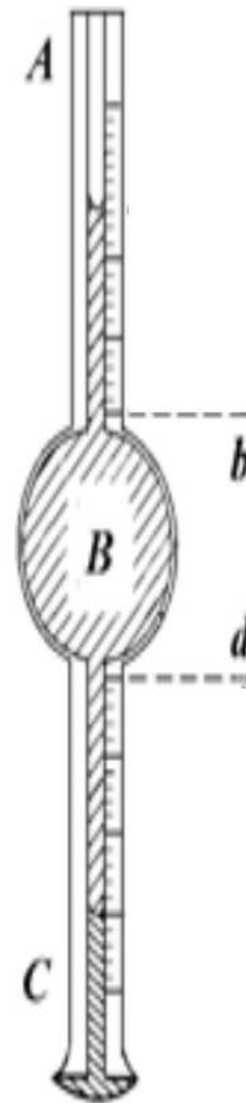
Согласно второму закону ТД, поверхностная энергия может быть причиной самопроизвольных процессов, определяемых уменьшением энергии Гиббса.

Поверхностное натяжение

В свою очередь, величина поверхностного натяжения определяется изменением энергии Гиббса (ΔG_s), приходящейся на единицу поверхности (ΔS):

$$\sigma = \Delta G_s / \Delta S.$$

Поверхностное натяжение (σ) равно работе, которую нужно совершить для создания единицы поверхности [Дж/м²].

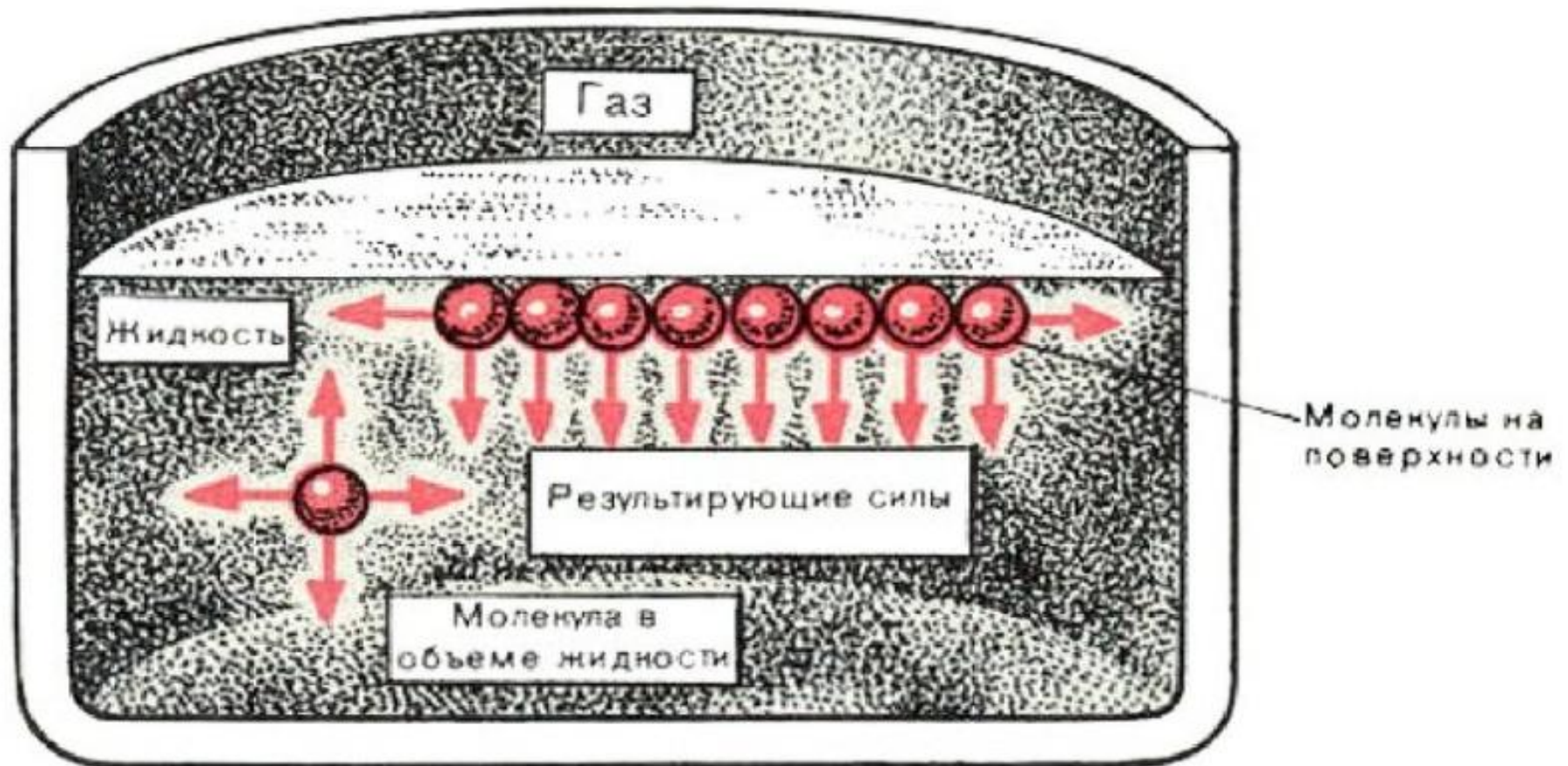


Сталагмометр

прибор для измерения поверхностного натяжения

Каждая жидкость с поверхности как бы покрыта особой самостягивающейся пленкой, состоящей из слоя толщиной в одну молекулу.

Эти силы, стягивающие поверхность жидкости, и называются **поверхностным натяжением**.



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 ΔP . 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).

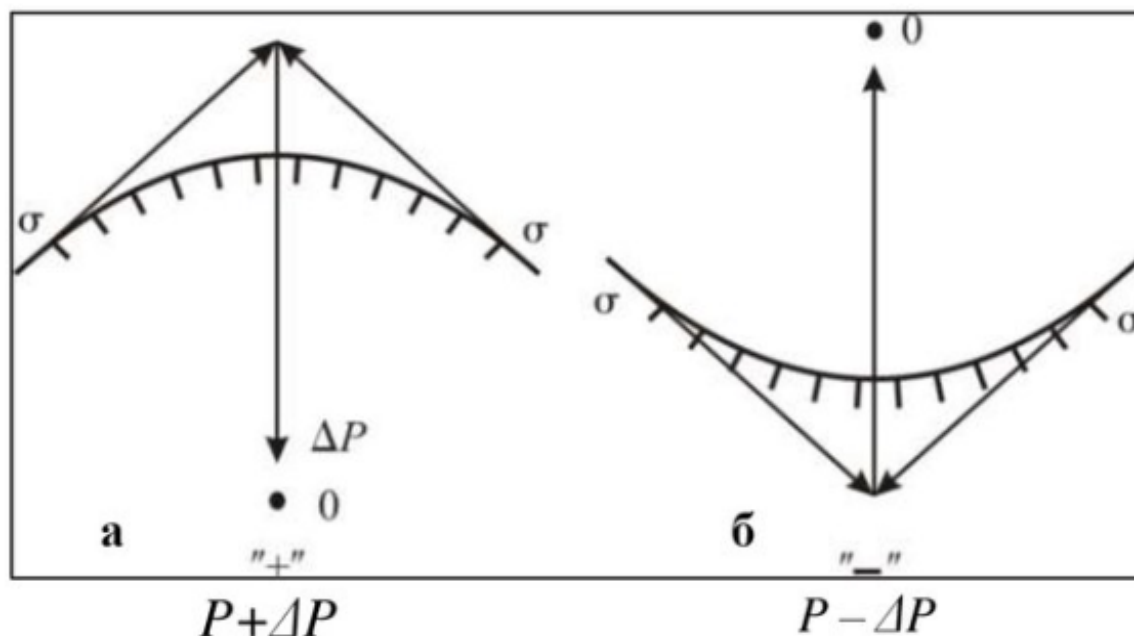


Рис. 1. Схема образования дополнительного давления ΔP для поверхностей с положительной (а) и отрицательной (б) кривизной

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.

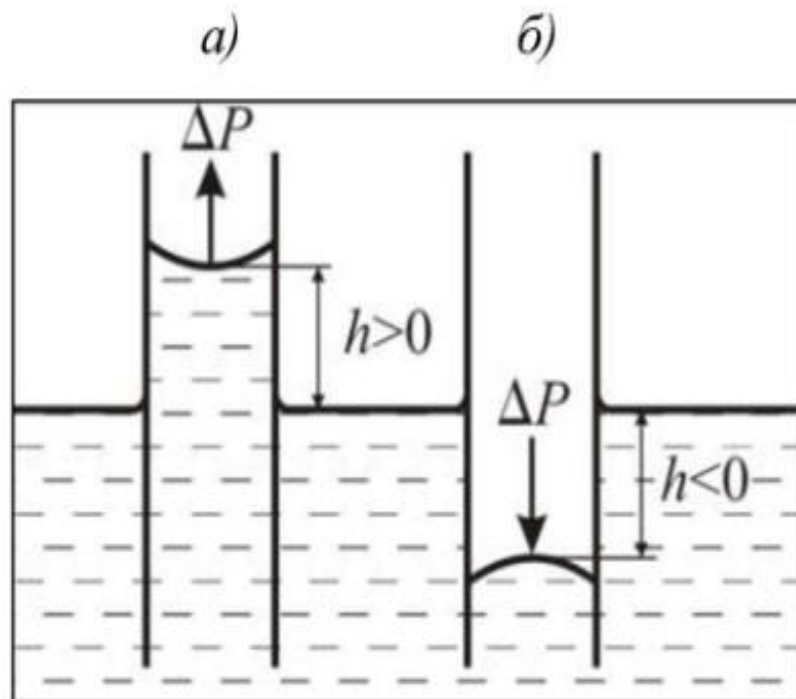


Рис. 2. Капиллярное поднятие жидкости в капилляре при смачивании (а) – положительное капиллярное поднятие; и несмачивании (б) – отрицательное капиллярное поднятие.

положительное капиллярное поднятие ($h > 0$)

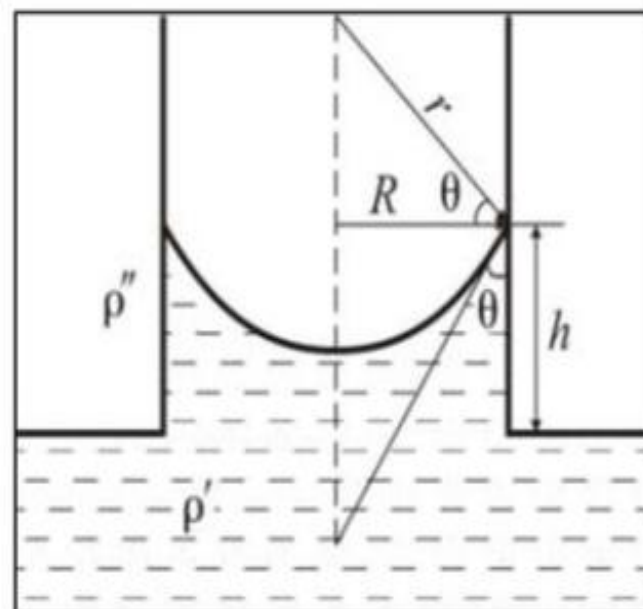
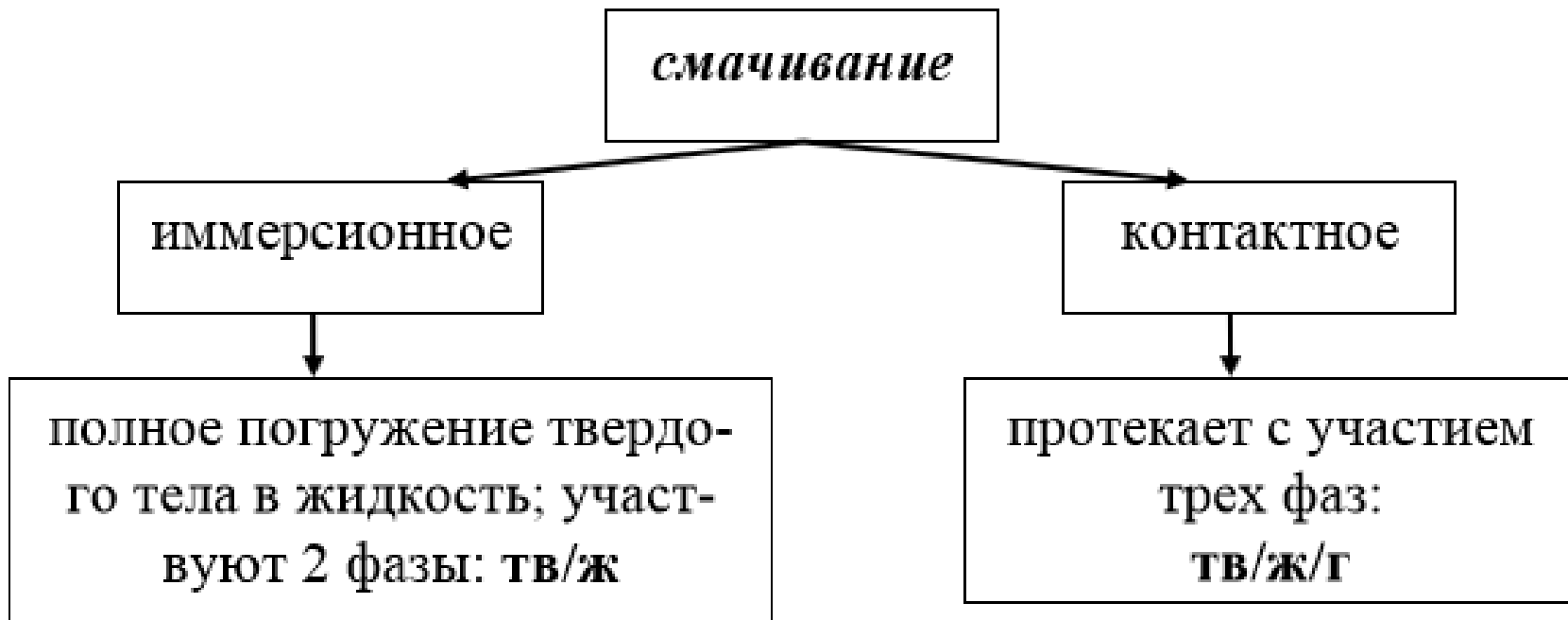


Рис. 3. Связь высоты капиллярного поднятия h с параметрами капилляра и жидкости

Смачивание

Поверхностное натяжение и межмолекулярные взаимодействия внутри фаз обуславливают процессы смачивания, растекания капли жидкости на твердых и жидких поверхностях, а также явления когезии и адгезии.

Смачивание – поверхностное явление, которое наблюдается при контакте жидкости с твердым телом в присутствии третьей фазы – газа (пара) или другой жидкости, которая не смешивается с первой.



Количественной мерой процесса смачивания служит *краевой угол смачивания* (тэта, θ), значения которого могут изменяться от 0 до 180°.

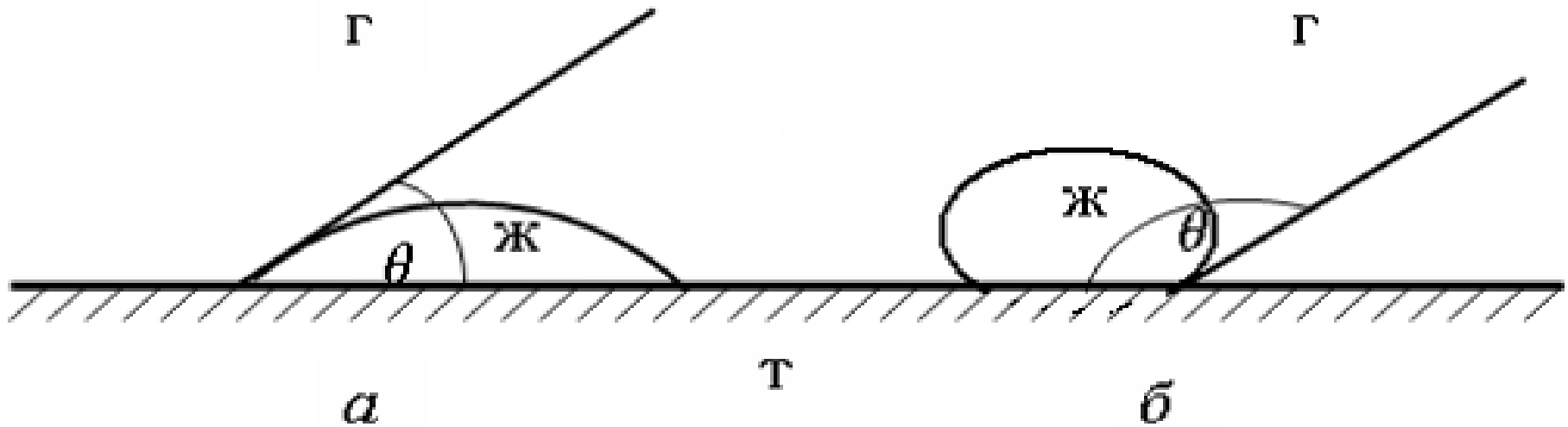


Рис. Краевые углы смачивания:
а – смачивающая жидкость; *б* – несмачивающая жидкость

Смачивание служит начальной стадией взаимодействия жидкостей с твердыми телами.

Если на твердую поверхность нанести каплю жидкости, то возможны три случая:

- 1) капля растекается по поверхности, краевого угла нет (ртуть на поверхности цинка);
- 2) капля остается в виде шарика, $180 > \theta > 90$ (вода на парафине);
- 3) капля растекается частично, образуя с поверхностью некоторый краевой угол $90 > \theta > 0$ (вода на металле, покрытом оксидной пленкой).



Чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства.

Вода смачивает поверхности многих полярных веществ, органические жидкости смачивают практически любую поверхность.

Если угол смачивания определить затруднительно, то для количественной характеристики процесса смачивания используют **теплоту смачивания** ($Q_{см}$, Дж/м², Дж/кг), которая выделяется при погружении твердого тела в жидкость.

Для гидрофильных поверхностей теплота смачивания водой больше, чем органическими жидкостями, для гидрофобных поверхностей – обратная зависимость.

q_1 – удельная теплота смачивания породы водой

q_2 – удельная теплота смачивания породы нефтью

$$(q_1/q_2) > 1$$



гидрофильность

$$(q_1/q_2) < 1$$



гидрофобность

По виду избирательного смачивания твердые тела делят на группы:

| гидрофильные (олеофобные) материалы | гидрофобные (олеофильные) материалы |
|---|---|
| <p>лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями (например, углеводородами):</p> <p>кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.</p> | <p>лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой:</p> <p>графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп.</p> |

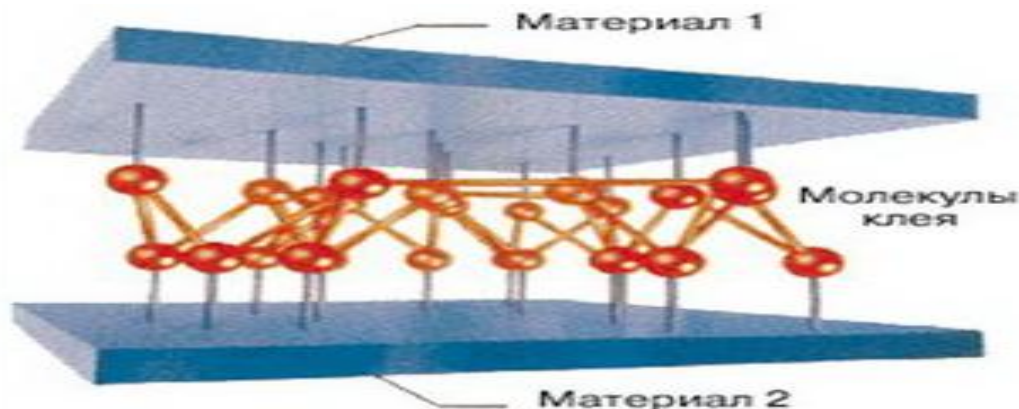
Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии и в процессе смачивания выделяется тепло.

Адгезия

– это поверхностное явление, которое заключается в возникновении связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение.

Адгезия и смачивание, как правило, сопровождают друг друга: адгезия обуславливает связь между твердым телом и контактирующей с ним жидкостью, а смачивание – результат этой связи.

Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.



Адгезия и работа адгезии

Адгезия - слипание поверхностей двух разнородных твердых и/или жидких тел.

Виды адгезии

Между двумя жидкостями



Например: лакирование окрашенной поверхности

Между жидкостью и твердым телом



Например: прилипание капелек воды к стеклу.



Например: окрашивание поверхностей

Между двумя твердыми телами



Например: прилипание пластилина к столу.

Количественно адгезию характеризуют *величиной работы адгезии (W_a)*.

Работа адгезии ($\text{Дж}/\text{м}^2$) – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы.

Работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение каждой из фаз на границе с воздухом и чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела соприкасающихся фаз.

По величине W_a можно судить о прочности склеивания, прилипания.



Когезия

– сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.

Когезия определяет существование веществ в конденсированном (твердом и жидком) состоянии.

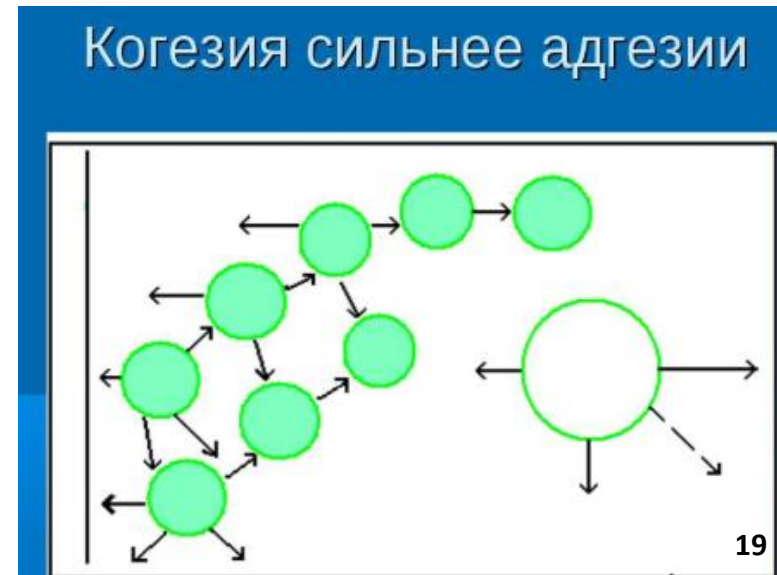
Для твердых тел и жидкостей характерна высокая когезия, а для газов – малая когезия.

Количественно когезию характеризуют величиной *работы когезии* (W_c).

Работа когезии равна энергии, которую нужно затратить на разрыв сил сцепления между молекулами данной фазы.

$$W_c = 2 * \sigma \text{ (Дж/м}^2\text{)},$$

где σ - поверхностное натяжение



КОГЕЗИЯ

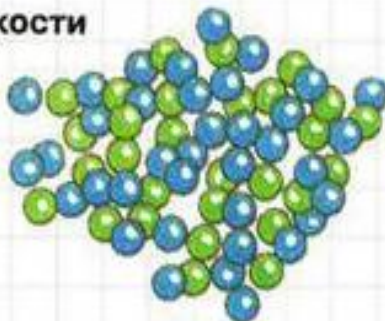
– ВНУТРИФАЗНОЕ сцепление частиц, обусловленное силами притяжения между частицами, атомами и ионами одной гомогенной фазы.

Интенсивность межмолекулярного и межатомного взаимодействия (сил когезии) зависит от расстояния между частицами.

Твердые тела



Жидкости



Газы



Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях, т.к. расстояние между молекулами (атомами, ионами) малы – порядка нескольких атомов.

В газах когезия незначительна, т.к. расстояния между молекулами газа велики по сравнению с их размерами.

Сравнительная характеристика адгезии и когезии

АДГЕЗИЯ

Сцепление поверхностей, молекул разных материалов

Процесс обусловлен межмолекулярными взаимодействиями, диффузией

По физическому смыслу близка к адсорбции (прилипание)

КОГЕЗИЯ

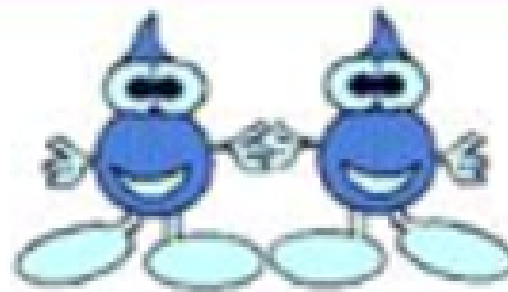
Сцепление частей одного однородного тела

Обусловлена хим. связями и межмолекулярными взаимодействиями

Зависит от агрегатного состояния вещества (у твердых – максимальная, у газов - отсутствует)



Adhesion



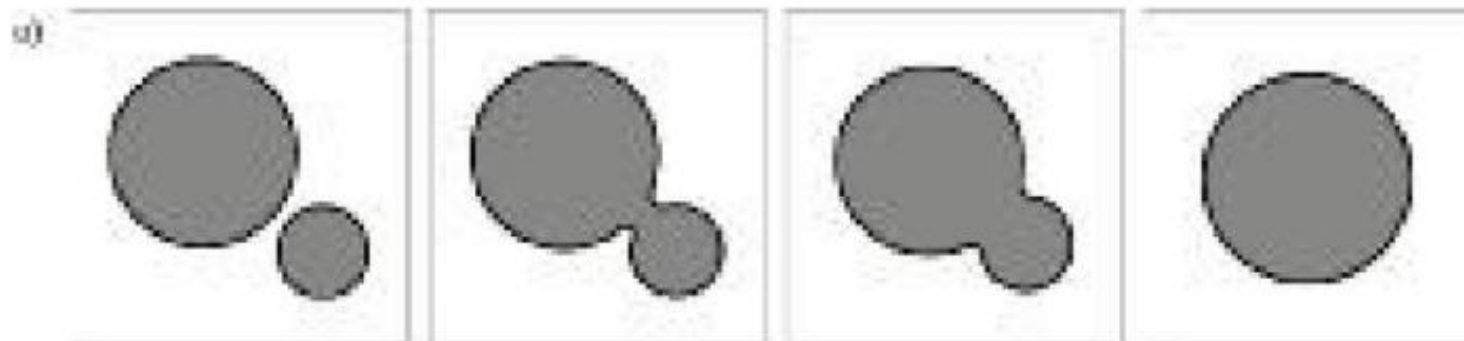
Cohesion

Коалесценция

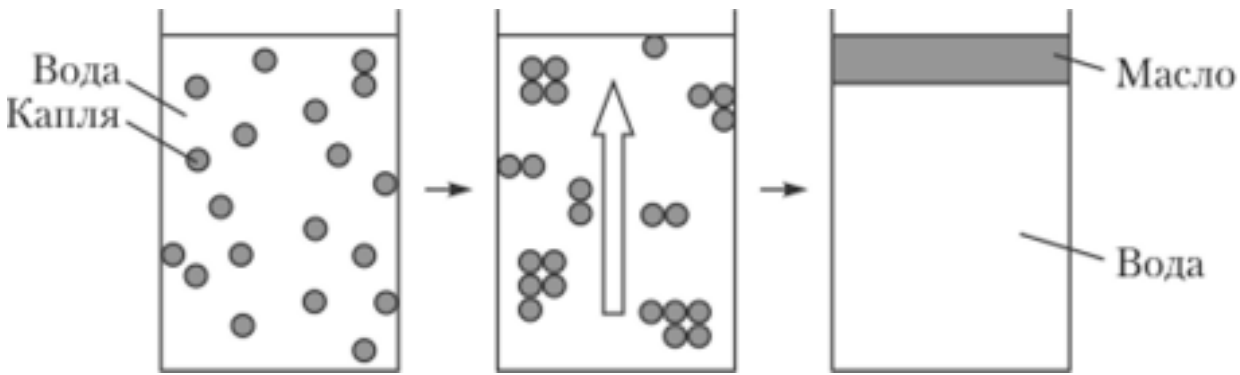
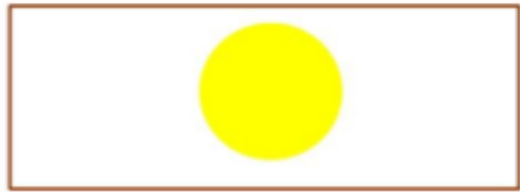
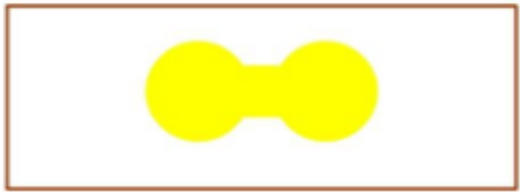
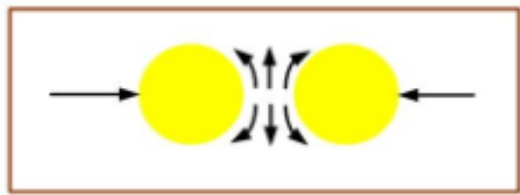
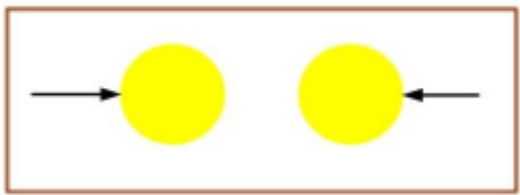
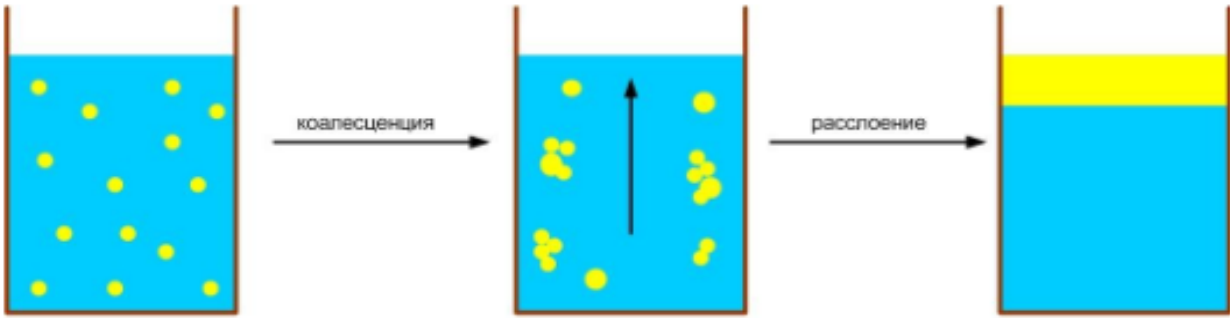
Коалесценция (от лат. *coalesce* — срастаюсь, соединяюсь) - слияние частиц (например, капель или пузырей) внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности тела.

Это самопроизвольный процесс (сопровождается уменьшением свободной энергии системы).

В жидкой дисперсионной среде коалесценции часто предшествует коагуляция.

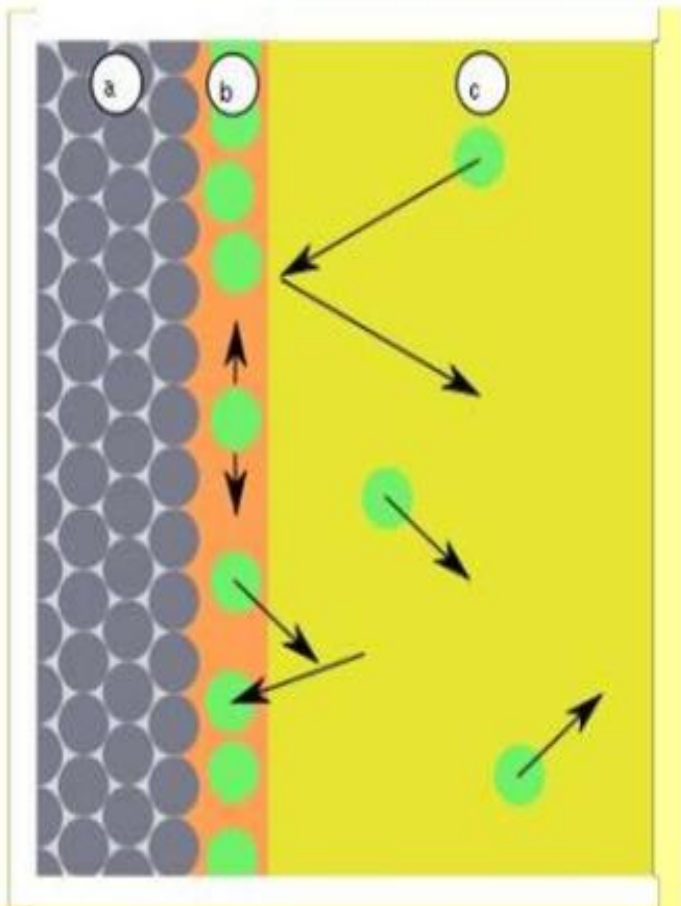


Стадии коалесценции

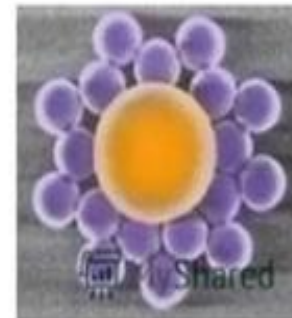
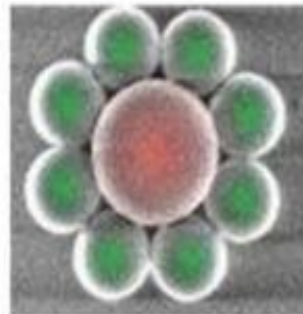


Скорость коалесценции капель определяется частотой их столкновений, большое влияние оказывает вязкость дисперсионной среды (при ее увеличении сближение капель замедляется).

Адсорбция



- а) адсорбент (твердая фаза),
- б) адсорбат,
- с) адсорбтив (газовая фаза)



Адсорбция – самопроизвольный процесс увеличения концентрации одного вещества (адсорбата) на поверхности другого (адсорбента). Адсорбция происходит на любых межфазовых поверхностях, адсорбироваться могут любые вещества.

Коррозия

Коррозия – разрушение металлов и сплавов под воздействием окружающей среды. Слово коррозия происходит от латинского *corrodere*, что означает разъедать.

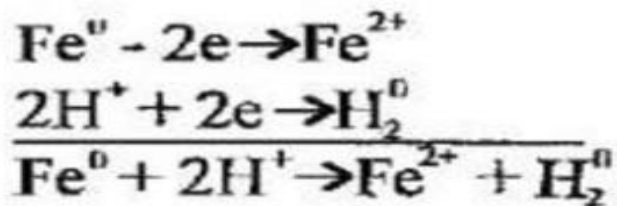
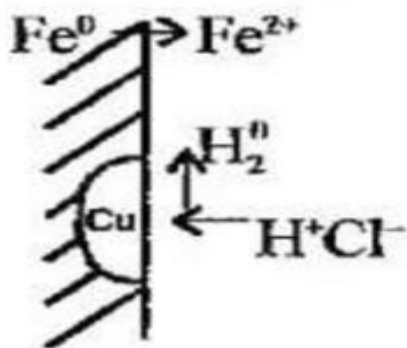
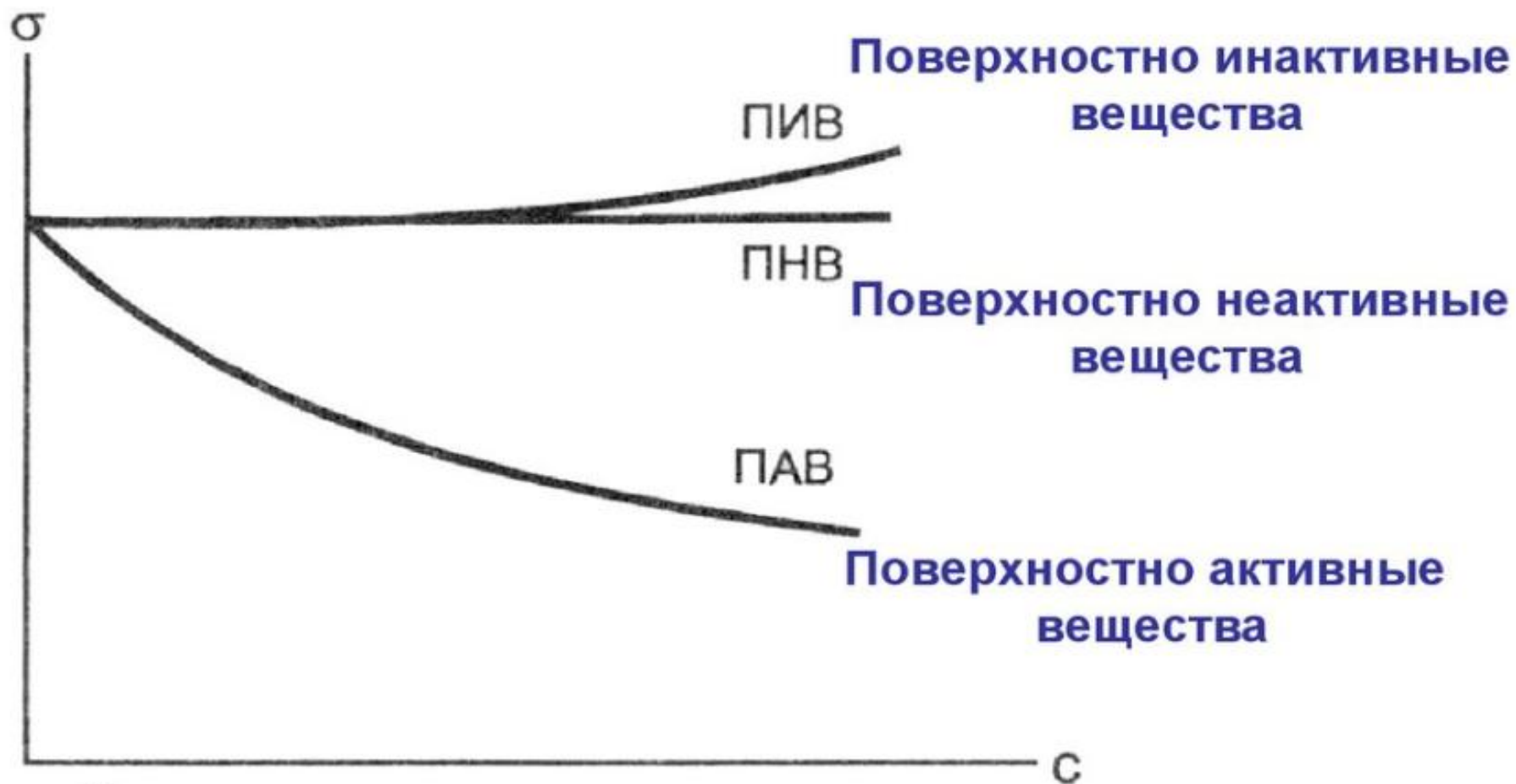


Схема действия
гальванической пары

Поверхностная активность веществ

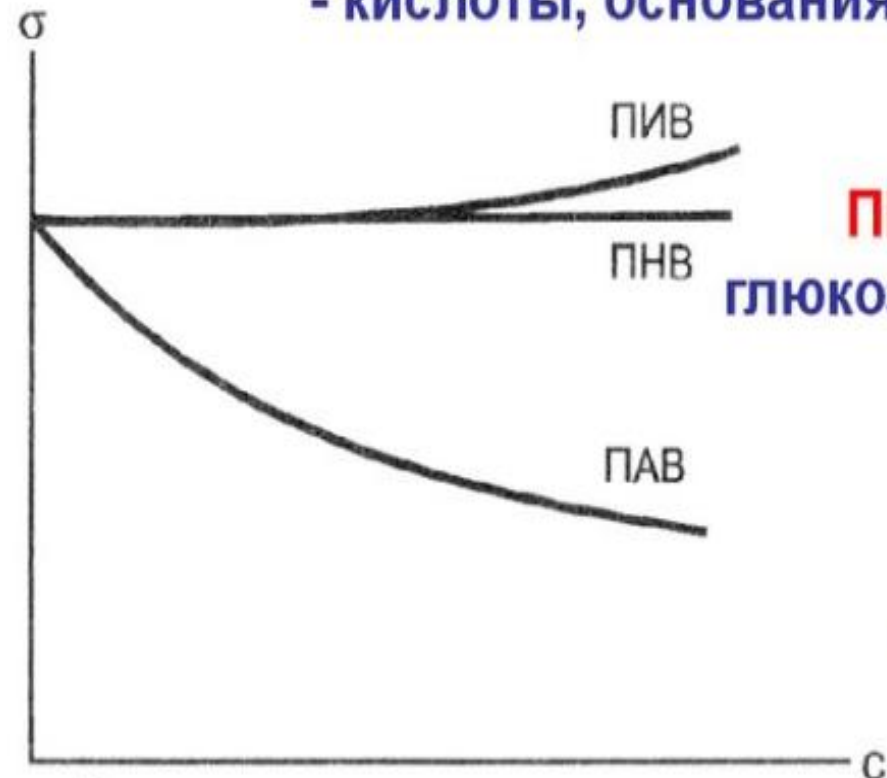
Изотерма поверхностного натяжения при добавлении к чистому растворителю различных веществ



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИВ, ПНВ и ПАВ.

ПИБ $\Delta\sigma/\Delta C > 0$

- КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации для ПИБ, ПНВ и ПАВ.

ПНВ $\Delta\sigma/\Delta C = 0$

глюкоза, сахароза

ПАВ

$\Delta\sigma/\Delta C < 0$

- соли высших карбоновых кислот (мыла),

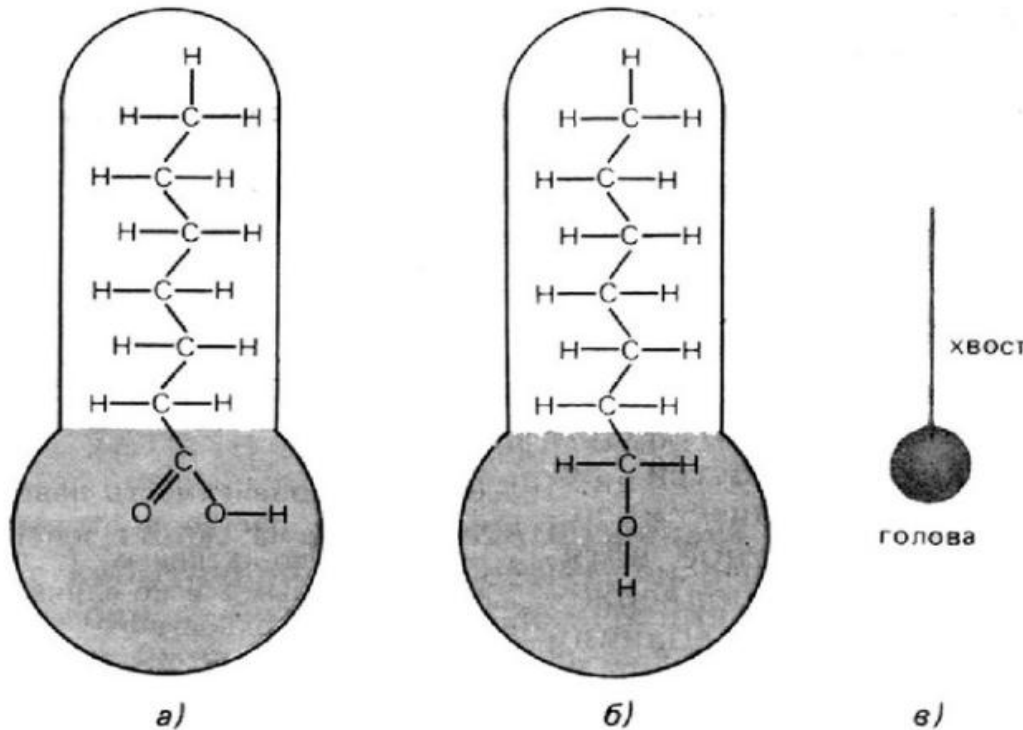
- высшие предельные спирты,

- ЧАО (четвертичные аммониевые основания) -

основания тетраалкиламмония, а также его соли

ПАВ

- Химические соединения, которые концентрируются на поверхности раздела фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения*

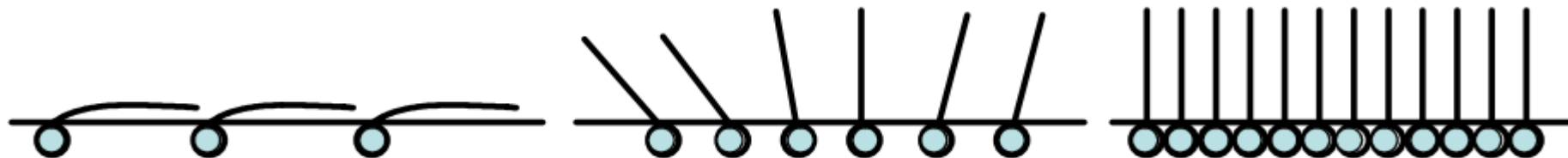


**Полярная
(гидрофильная)**
часть: -ОН, -COOH, -
ONa, -COONa, -SO₃H.
**Неполярная
(гидрофобная)**
часть:
углеводородный
радикал

Модель молекулы поверхностно-активного вещества:

- а** — строение гептановой кислоты;
- б** — строение гептанового спирта;
- в** — модель молекул ПАВ.

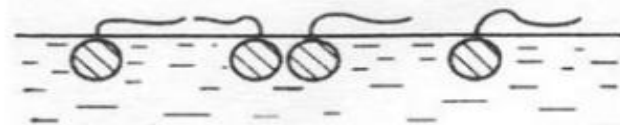
Молекулы ПАВ накапливаются на поверхности раздела фаз, понижая поверхностное натяжение.



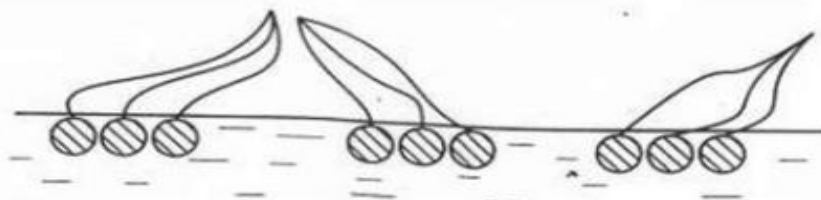
Образование "частотола Ленгмюра" из молекул ПАВ на границе раздела раствор-воздух.

В следствие своего дифильного строения молекулы ПАВ располагаются в поверхностном слое определенным образом:

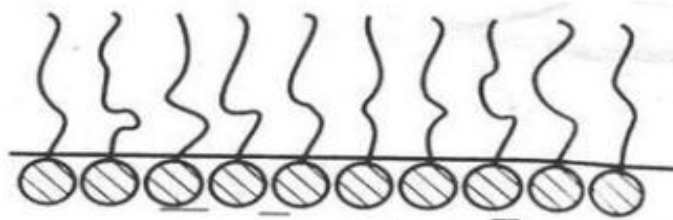
$C_{\text{ПАВ}}$ мала – псевдогазовые пленки



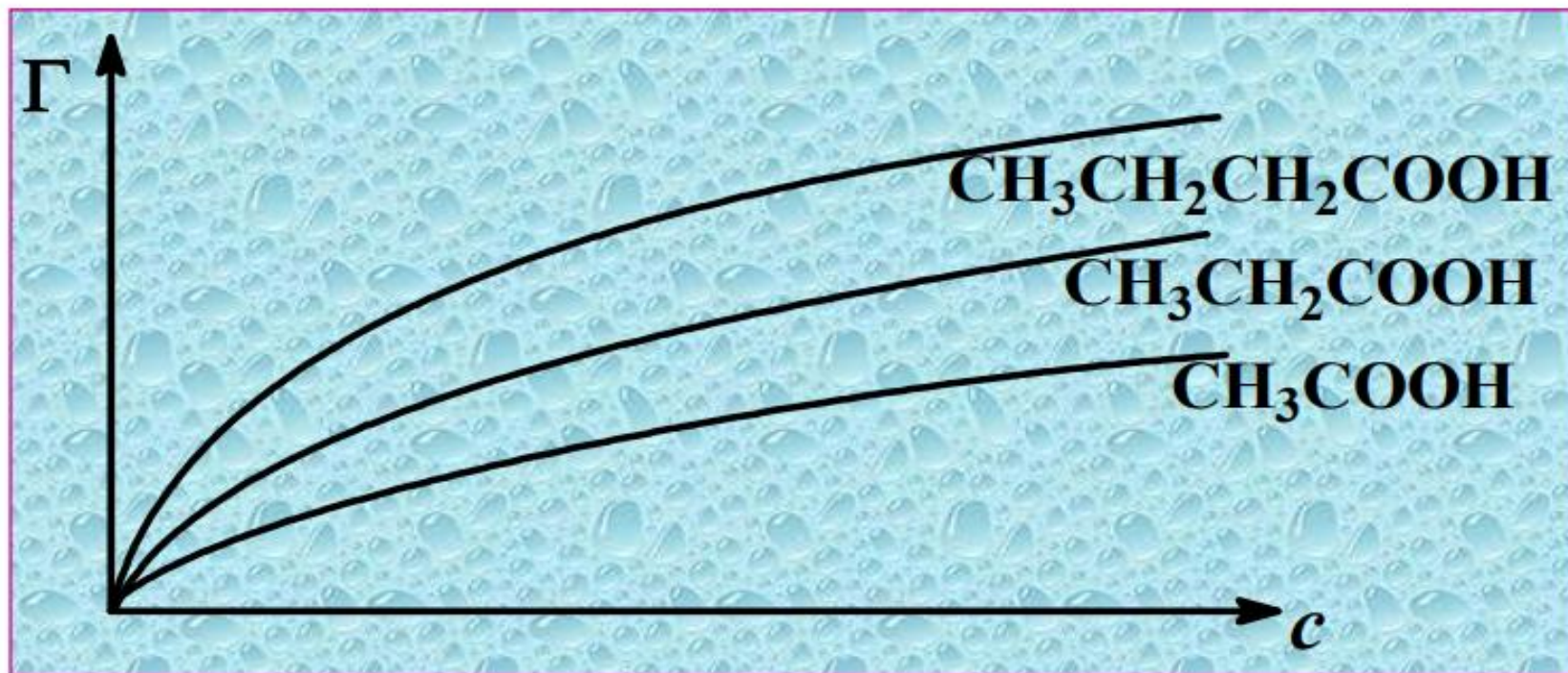
$C_{\text{ПАВ}}$ средняя - крупные конденсированные кластеры «острова» - псевдожидкие пленки.



$C_{\text{ПАВ}}$ велика (Γ_{∞}) - «молекулярный частотола Ленгмюра» из вертикально расположенных молекул.



Правило Дюкло-Траубе — поверхностная активность ПАВ одного и того же гомологического ряда в водном растворе возрастает в среднем в 3,2 раза при увеличении цепи на одну группу $-\text{CH}_2-$.

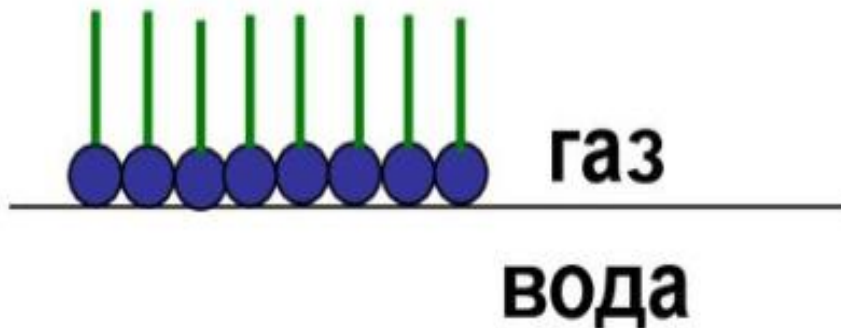


Изотермы адсорбции карбоновых кислот, отличающихся длиной углеводородного радикала

Правило Ребиндера

В адсорбционном слое молекулы ПАВ располагаются упорядоченно в соответствии с правилом Ребиндера:

На границе раздела **полярные группы молекул ПАВ ориентируются в сторону более полярной фазы, а углеводородный радикал – в сторону менее полярной фазы.**



Виды ПАВ

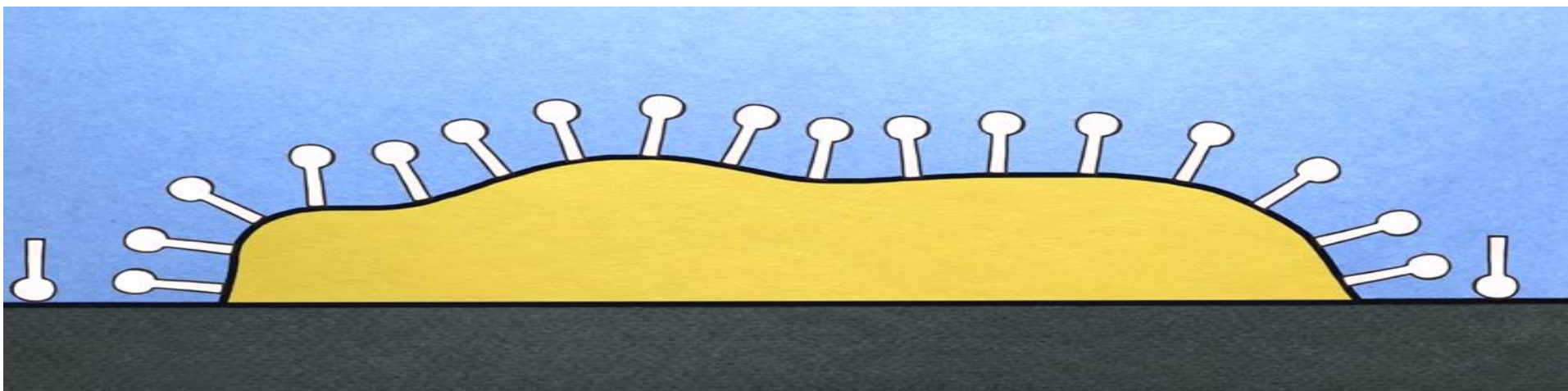
По отношению к воде ПАВ подразделяются на два типа:

1) растворимые

растворимые соединения из разряда органических, в этих органических соединениях углеводородный радикал небольшой, можно рассмотреть фенолы и спирты. Вещества в растворе сосредоточены в дисперсном молекулярном состоянии, их применяют как смачиватели, вспениватели и диспергаторы

2) коллоидные – термодинамически устойчивые дисперсные.

Свойства коллоидных ПАВ: высокая активность на поверхности; самопроизвольное мицеллообразование; солюбилизация.



Под *солюбилизацией* понимают растворение слабо растворимых в обычных условиях в дисперсионной среде веществ (жидких, твердых, газообразных) за счет их перераспределения в мицеллы и им подобные агрегаты ПАВ с образованием термодинамически и агрегативно устойчивого раствора.

Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называют *солюбилизатом*, а ПАВ — *солюбилизатором*.

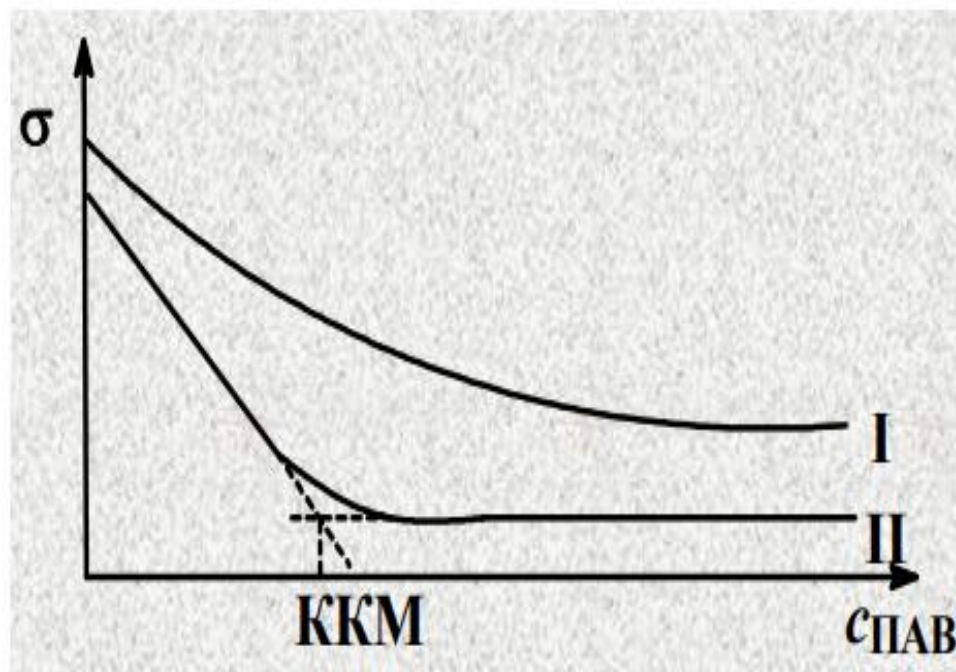
Большой вклад в исследование закономерностей и механизма солюбилизирующего действия ПАВ принадлежит Дж. Мак-Бэну, Х. Клевенсу, У.Д. Гаркинсу, П.А. Ребиндеру. Явление солюбилизации представляет как большой теоретический интерес, так и находит широкое практическое применение.

Явление солюбилизации характеризуется следующими основными особенностями:

1. Солюбилизирующее действие растворов ПАВ начинает проявляться лишь при концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). В основе явления лежит поглощение молекул солюбилизата мицеллами ПАВ. Поэтому солюбилизацию еще называют *внутримицеллярным растворением*.
2. Солюбилизация — самопроизвольно протекающий процесс, сопровождающийся убылью свободной энергии.
3. В присутствии солюбилизата раствор ПАВ сохраняет мицеллярную структуру.

Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ

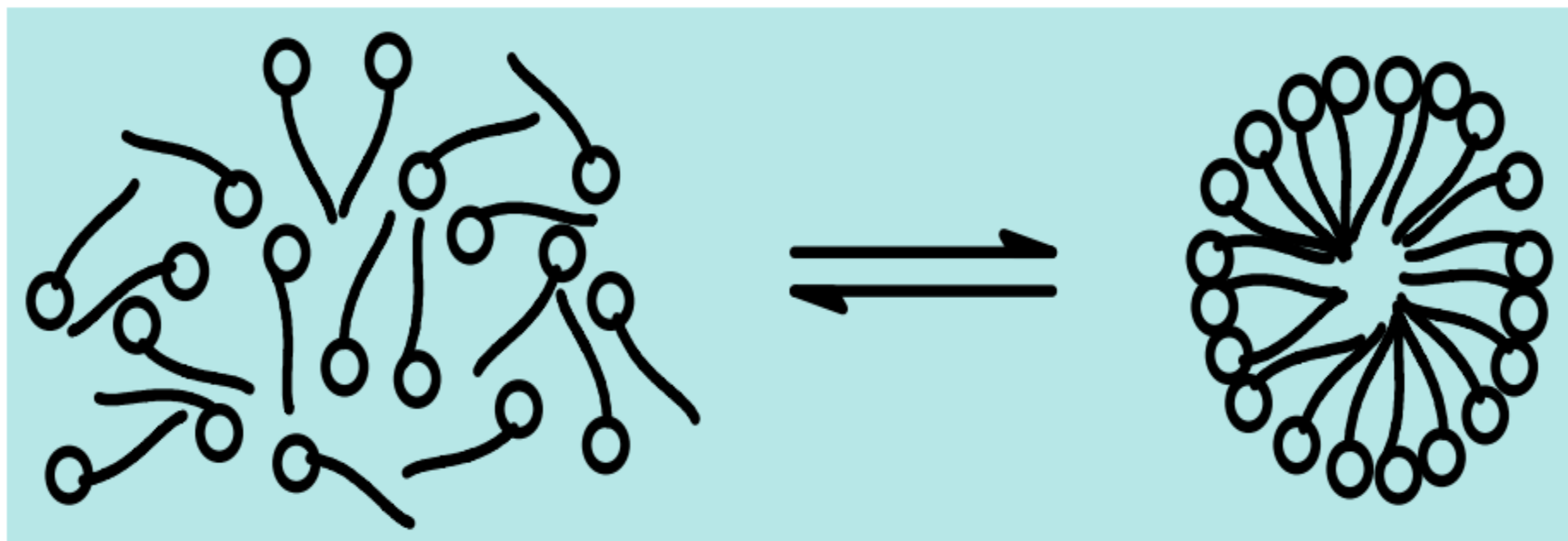
Растворимость коллоидных ПАВ невелика — $10^{-6} \div 10^{-3}$ моль/л. В результате малой растворимости при повышении концентрации происходит ассоциация молекул ПАВ, при определенной концентрации переходящая в мицеллообразование. Концентрация раствора ПАВ, при которой начинается мицеллообразование, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).



Механизм мицеллообразования

После формирования поверхностного слоя на границе раздела фаз раствор–воздух при дальнейшем повышении концентрации раствора начинается ассоциация углеводородных радикалов ПАВ, образующих ядро частиц — практически жидкий углеводород (гидрофобные взаимодействия). Полярные группы ПАВ образуют гидрофильную оболочку этих мицелл.

Образование мицеллы в водном растворе коллоидного ПАВ



Коллоидные ПАВ с двумя углеводородными радикалами, например $(C_{17}H_{33}COO)_2Ca$, в области ККМ образуют мицеллы в виде бислоя дифильных молекул (плоского или сферического) с углеводородными радикалами внутри слоя и полярными частями снаружи, обращенными к воде. Такие плоские мицеллы называются *везикулами*, а сферические – *липосомами*.

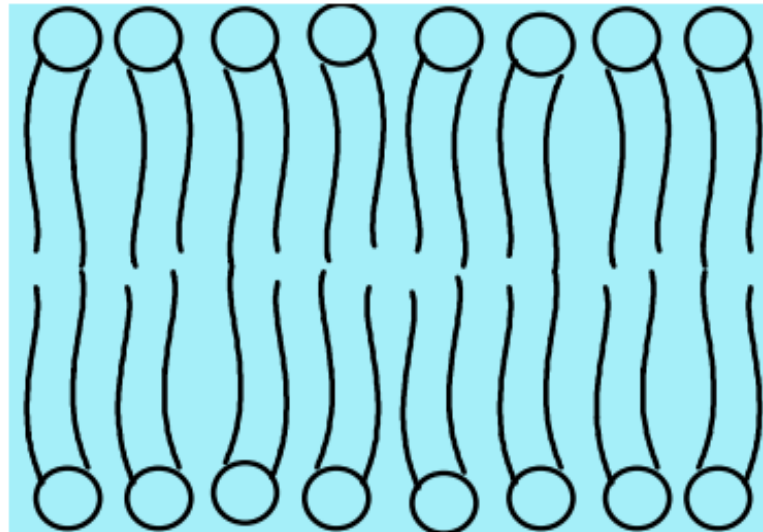
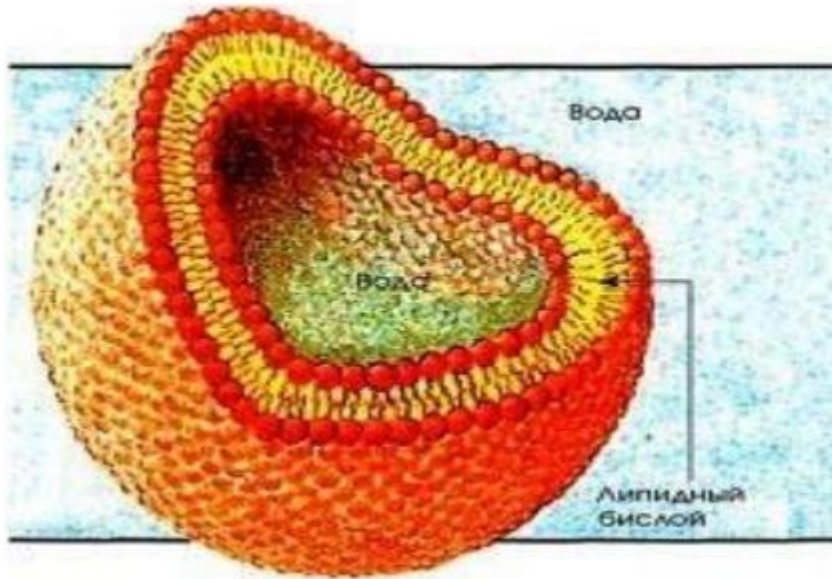


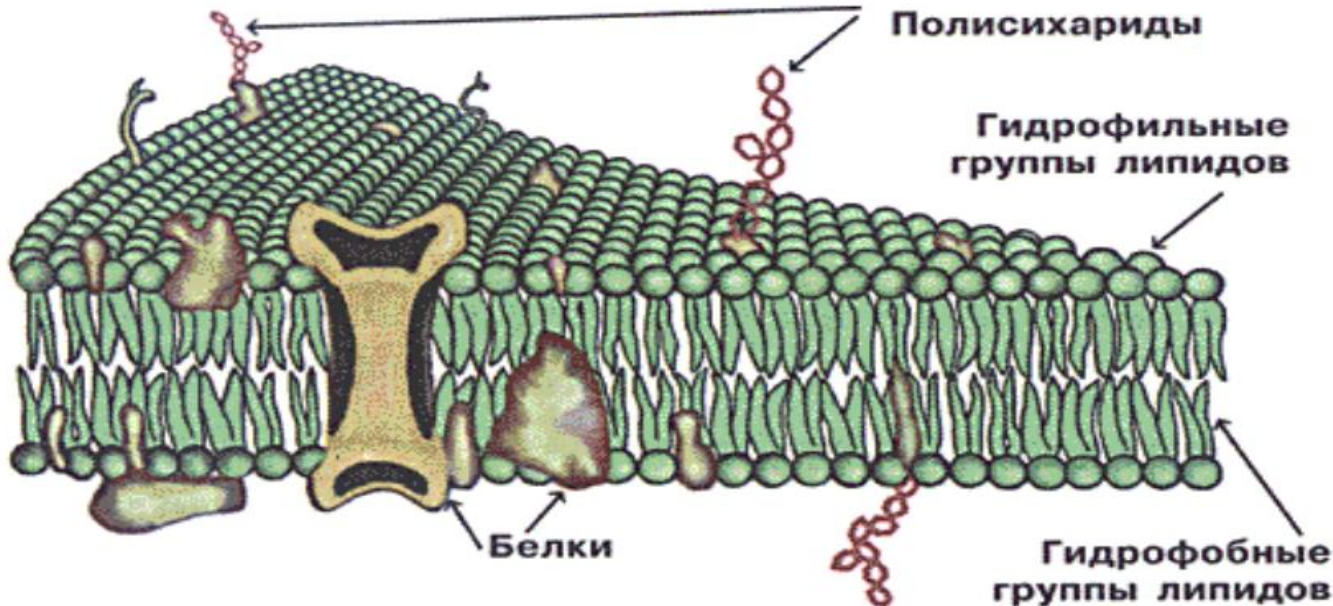
Схема строения участка везикулы

Липосомы



Липосомы – «транспортные средства» для доставки лечебных агентов в живую ткань. Липосомы выполняют роль «хранилища», из которого препарат высвобождается постепенно, в нужных дозах.

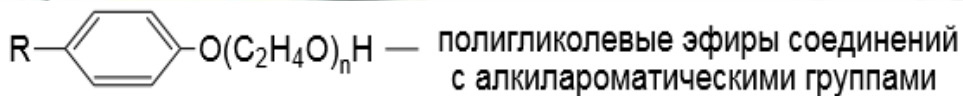
Строение клеточной мембраны



Класс ПАВ

Неионогенные ПАВ

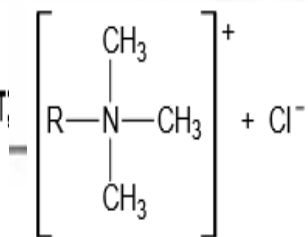
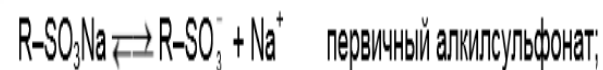
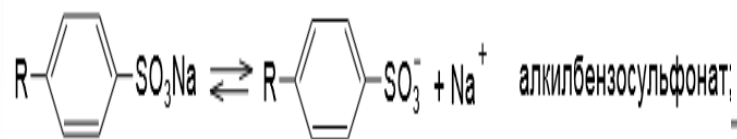
Ионогенные ПАВ



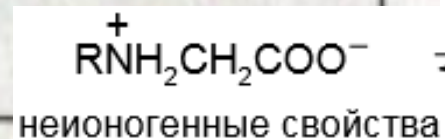
Анионные ПАВ

Катионные ПАВ

Амфотерные ПАВ

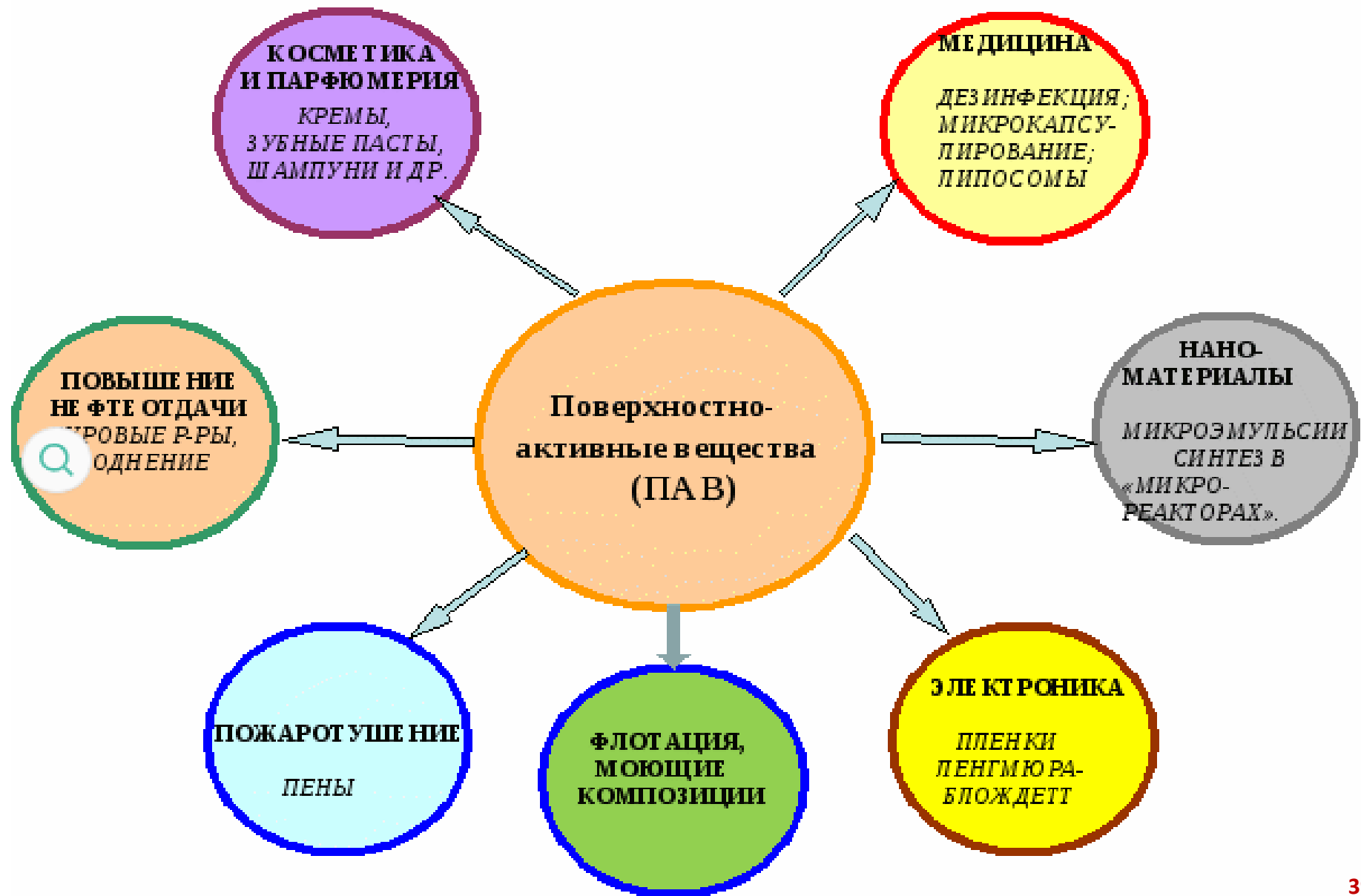


четвертичная соль аммония или триметилалкиламмоний хлорид

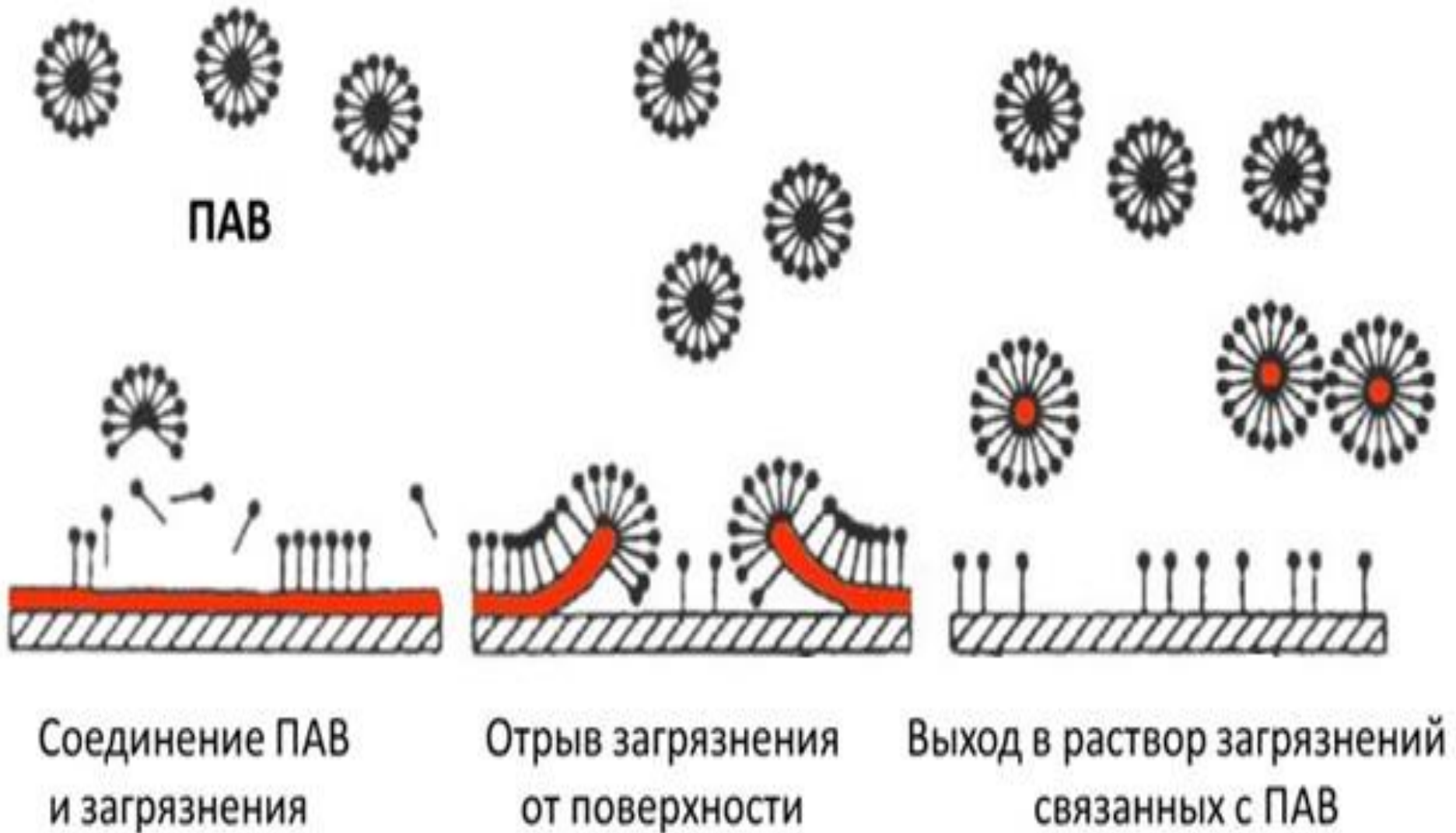


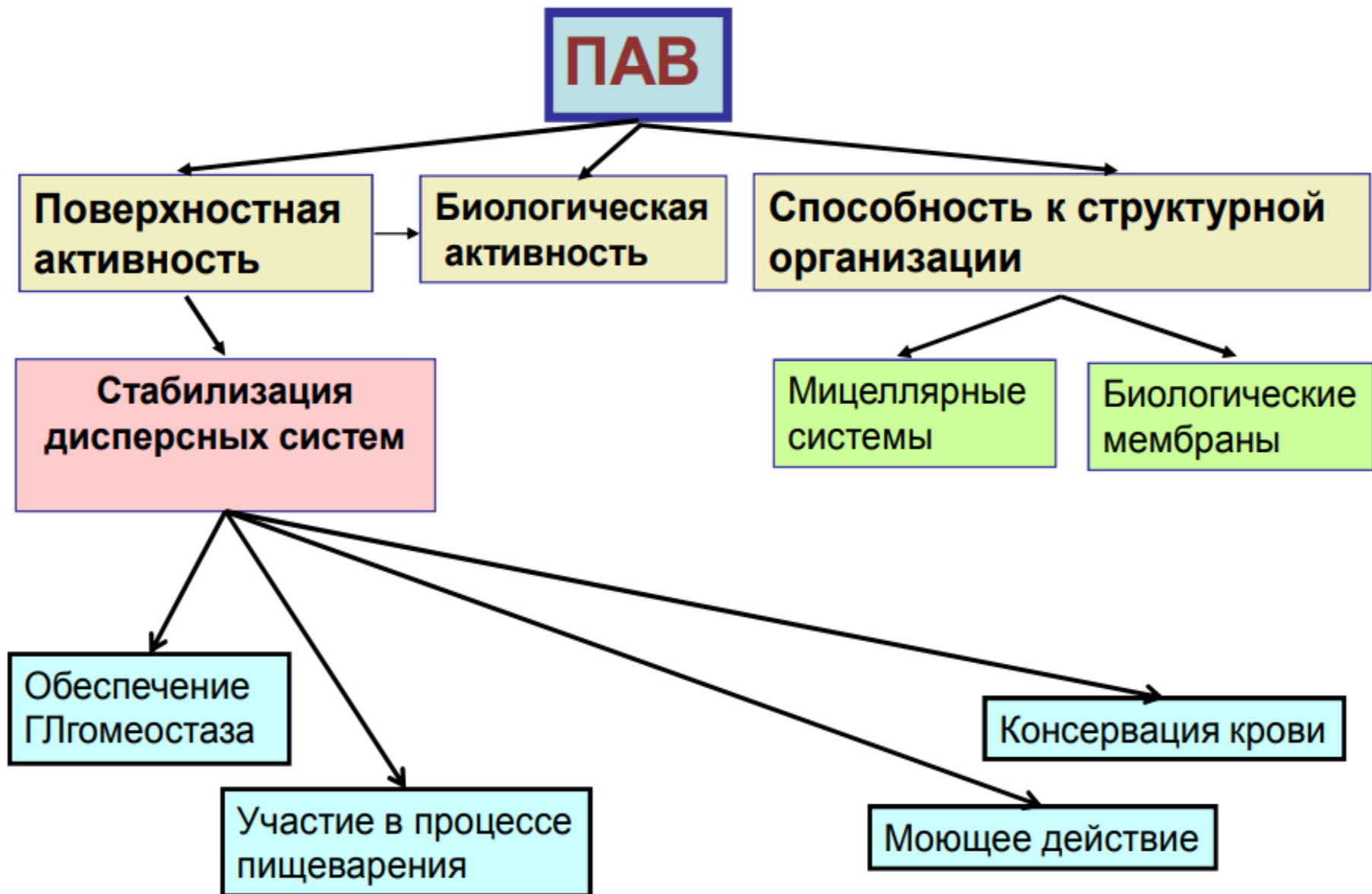
pH = 4-9

Применение ПАВ



Мощное действие ПАВ





Биологически важные ПАВ – фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды, желчные кислоты, белки.