

Зависимость поверхностного натяжения от температуры и давления.

Для жидких систем на границе с газом (жидкость–газ) с увеличением давления поверхностное натяжение *понижается*. Это связано с уменьшением величины внутреннего давления и уменьшением свободной поверхностной энергии (G_{\downarrow}) вследствие сжатия газа и его растворения в жидкости. Чем выше растворимость газа ($\alpha \uparrow$), тем значительнее уменьшение $\sigma \downarrow$ с ростом давления. **Поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры.** Увеличение давления для систем «жидкость – жидкость» практически не оказывает влияние на величину поверхностного натяжения. Жидкости слабо сжимаемые системы.

Поверхностное натяжение «жидкость-пар» и «жидкость-жидкость».

ПН «жидкость-газ» можно определить при помощи метода: максимального давления проскакивания пузырька газа через капилляр, касающийся поверхности жидкости. Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость/газ прямо пропорционально давлению, соответствующему медленному и равномерному проскакиванию пузырьков газа (воздуха) через капиллярный кончик, который должен лишь касаться поверхности исследуемой жидкости. Глубину погружения капилляра устанавливают вертикальным перемещением капиллярной трубки. Равномерное проскакивание пузырьков воздуха достигается регулированием с помощью крана скорости истечения воды из аспиратора.

Поверхностное натяжение системы «жидкость-пар» определяется по формуле

$$\sigma = c (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})$$

где c — коэффициент пропорциональности (постоянный для данного вещества), определяемый через молекулярную массу.

Теоретически величина межфазного натяжения определяется по известному правилу Антонова, согласно которому межфазное натяжение на границе раздела жидкость/жидкость приближенно равно разности между поверхностными натяжениями жидкостей на их границе с воздухом.

Для экспериментального определения межфазного натяжения на границе жидкость/жидкость применяют капельную пипетку Доннана.

$$\sigma_{\text{A/B}} = \sigma_{\text{A/C}} \frac{N_{\text{A/C}}}{N_{\text{A/B}}}.$$

Правило Антонова.

Если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе Ж-Ж равно разности между поверхностными натяжениями на границе их с воздухом:

$$\sigma_{\text{Ж}_1/\text{Ж}_2} = \sigma_{\text{Ж}_1/\Gamma} - \sigma_{\text{Ж}_2/\Gamma}$$

Поверхностное натяжение растворов.

поверхностное натяжение – это работа равновесного изотермического процесса создания единицы площади новой поверхности. Часто поверхностное натяжение определяют как силу, действующую тангенциально к поверхности раздела фаз на единицу длины периметра этой поверхности. В системе единиц СИ поверхностное натяжение измеряется в Дж/м²

Процессы, связанные с СМП уменьшением поверхностной энергии.

- 1) Стремление поверхностной энергии к снижению выражает изменение энергии Гиббса
- 2) Уменьшение поверхностного раздела фаз
- 3) Уменьшение поверхностного натяжения
- 4) Процесс слияние капель, укрупнение капель (коалесценция) приводит к снижению энергии. Укрупнение капель идет самопроизвольно, причем их поверхность стремится к минимальному значению.
- 5) Механические процессы: Внутреннее давление
- 6) Адгезия(сцепление поверхностей разнородных тел) и адсорбция

Основы термодинамики адсорбции.

С термодинамической точки зрения адсорбция – самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов в объеме системы и поверхностном слое.

Американский ученый Дж. У. Гиббс вывел уравнение, описывающее процесс адсорбции ПАВ на границах раздела жидкость/газ и жидкость/жидкость:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}, \quad (1.1)$$

где Γ – адсорбция, (моль/см² или моль/м²);
 σ – поверхностное натяжение (эрг/см² или Дж/м²);
 C – концентрация раствора (моль/л, моль/м³);
 T – температура, К;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Величину гиббсовской адсорбции Γ для ПАВ обычно рассчитывают, определяя концентрацию раствора до и после адсорбции:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m} V, \quad (8.2)$$

где C_0 , C – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе; m – масса адсорбента; V – объем раствора ПАВ, в который введен адсорбент; Γ – гиббсовская адсорбция, т.е. избыток вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же слое в объеме фазы.

Адсорбция из растворов на твёрдом адсорбенте описывается уравнением Лэнгмюра, имеющим вид:

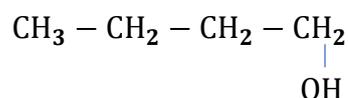
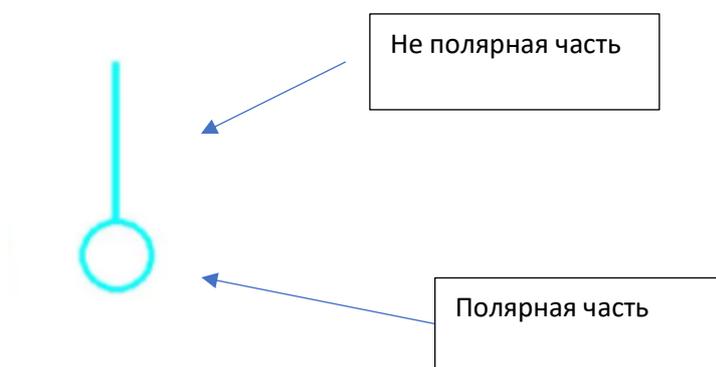
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C+B}, \quad (8.1)$$

где Γ – количество вещества, адсорбированного 1 г адсорбента;
 C – концентрация раствора после достижения адсорбционного равновесия;
 Γ_{∞} – предельная адсорбция, соответствующая состоянию, когда все активные центры твёрдого адсорбента заняты молекулами адсорбируемого вещества;
 B – константа, характеризующая межмолекулярные взаимодействия между твёрдым адсорбентом и молекулами адсорбируемого вещества (адсорбата).
 Γ_{∞} и B зависят от природы адсорбента и адсорбируемого вещества, а B зависит также от температуры.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения. Поверхностно-активные вещества широко используются в нефтяной промышленности. В частности, в бурении и при эксплуатации скважин они применяются для увеличения нефтеотдачи коллекторов, вскрытия пластов, предотвращения обвалов при бурении скважин, улучшения условий освоения нефтяных скважин и т.д. Современные синтетические поверхностно-активные вещества включают многообразные по составу и строению соединения. По химической природе все мылообразные ПАВ делятся на четыре основные группы: анионные, катионные, амфолитные(амфотерные) и неионогенные (Это вещества, молекулы которых не диссоциируют на ионы.)

Строение ПАВ.

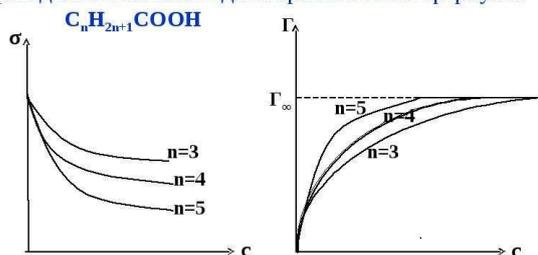


Изменение поверхностной активности в гомологическом ряду ПАВ, правило Траубе.

Правило Дюкло – Траубе.

Увеличение длины радикала на одну группу CH_2 , т.е. переход от одного члена гомологического ряда к следующему, приводит к возрастанию поверхностной активности \approx в 3,2 раза.

Приведены зависимости для жирных кислот с формулой



Границы применимости правила Дюкло – Траубе

1. Выполняется только для полярного растворителя. Если растворитель не полярный, то с увеличением углеводородного радикала поверхностная активность ПАВ уменьшается (обращение правила).
2. Применимо в области малых концентраций ПАВ в растворе (если «часокол Лэнгмюра», то с увеличением УВ-радикала количество ПАВ в поверхностном слое не меняется).
3. Правило выполняется при комнатной температуре, т.к. с увеличением температуры происходит десорбция ПАВ в объем раствора.

Уравнения адсорбции Шишковского.

Эмпирическое уравнение Б.А.Шишковского (1908)

$$C_{\text{ПАВ}} \text{ мала: } \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = kC$$

$$C_{\text{ПАВ}} \text{ средние: } \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC)$$

где: B - константа для всего гомологического ряда, A - константа для данного ПАВа.

Чтобы выяснить физический смысл констант в уравнении Шишковского, продифференцируем уравнение по концентрации:

$$\frac{d(\sigma_0 - \sigma)}{dC} = \frac{d[B \ln(1 + AC)]}{dC}$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = B \cdot \frac{1}{1 + AC} \cdot A$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{AB}{1 + AC}$$

Уравнение Шишковского в дифференциальной форме

Подставим уравнение Шишковского в дифференциальной форме в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{BA}{1 + AC} \right) = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1 + AC}$$

$$\text{Отсюда: } A = K, \quad B = \Gamma_{\infty} RT.$$

Физический смысл констант в уравнении Шишковского

- константа B определяет предельную адсорбцию (независимо от длины углеводородного радикала в гомологическом ряду, каждая молекула занимает одну и ту же площадь в поверхностном слое);
- константа A - равновесный характер адсорбции (константа равновесия).

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)$$

Уравнение Шишковского выводится из уравнения Гиббса в дифференциальной форме