

Термодинамика поверхностных явлений

Поверхностное натяжение и поверхностная энергия

$$G = \sigma \cdot S$$

Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS_{1,2} + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (1)$$


- а) в энергию Гиббса;
- б) в теплоту;
- в) в механическую энергию;
- г) в химическую энергию;
- д) в электрическую энергию.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из уравнения 1.

При постоянных T , p , n и q получаем

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta S} \right)_{T,p,n,q}$$

Так как объединённое уравнение термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, то при соответствующих постоянных параметрах получим:

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta S} \right)_{T,P,n} = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\delta H}{\delta S} \right)_{S,P,n} = \left(\frac{\delta F}{\delta S} \right)_{T,V,n}$$

Физический смысл поверхностного натяжения

Энергетическое
[Дж/м²]

Силовое
[Н/м]



Поверхностная энергия, а, следовательно, поверхностное
зависят:

- 1) от природы граничащих сред;
- 2) от температуры;
- 3) от природы и концентрации растворённых веществ.

Правило Антонова

Межфазное натяжение системы жидкость(1) – жидкость(2) равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных растворов обеих жидкостей на границе с воздухом.

$$\sigma_{1-2} = \sigma_{1-0} - \sigma_{2-0}$$

где σ_{1-0} , σ_{2-0} – поверхностное натяжение жидкостей 1 и 2 на поверхности раздела жидкость – воздух.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры

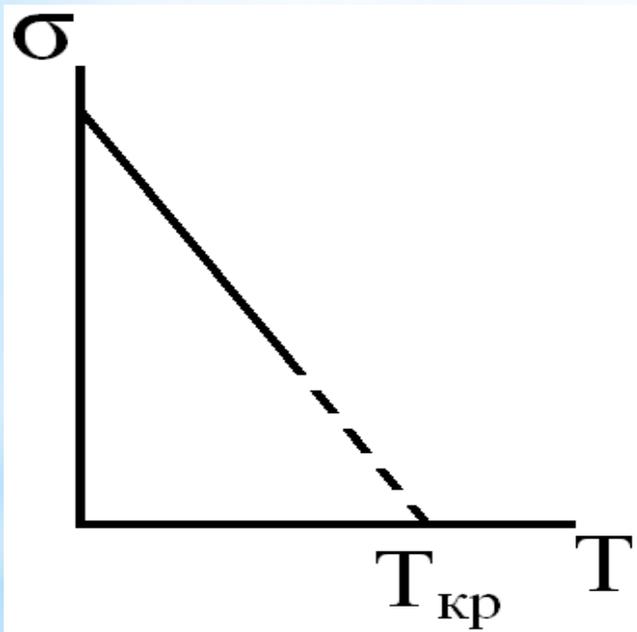
Уравнение Гиббса - Гельмгольца

$$U = \sigma - T \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_P$$

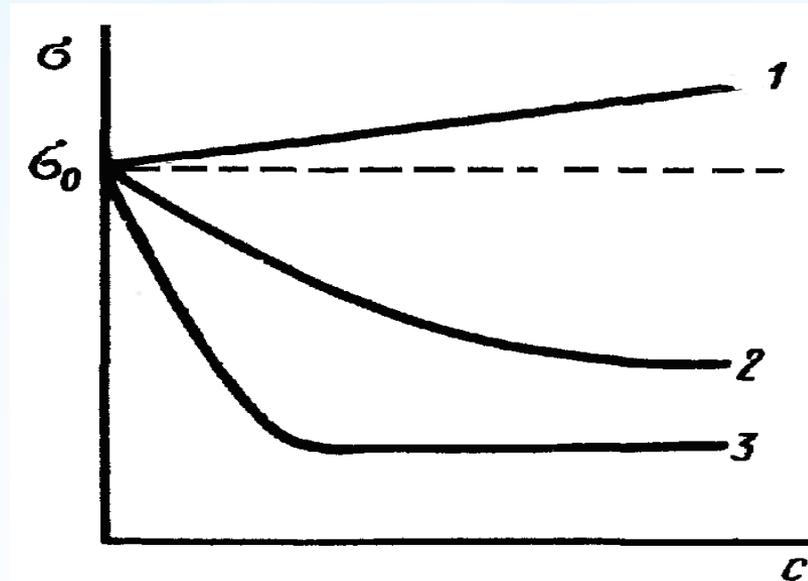
Температурный коэффициент
поверхностного натяжения

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

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T, \quad \alpha = - \frac{\delta \sigma}{\delta T}$$



Изотерма поверхностного натяжения



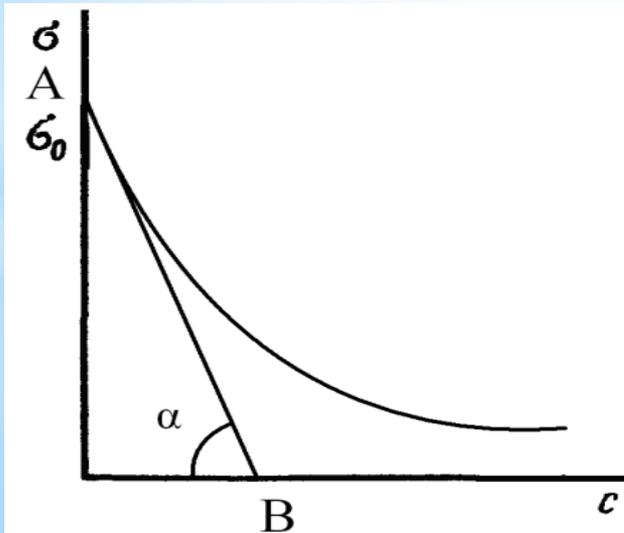
Вещества типа (2,3) снижают поверхностное натяжение растворителя. Их называют **поверхностно-активными (ПАВ)**, к ним относятся органические соединения (карбоновые кислоты, их соли, спирты, амины и т.д.). Вещества (1) повышают поверхностное натяжение – **поверхностно-инактивные (ПИАВ)**, к ним относятся почти все водные растворы электролитов (кислоты, щёлочи, соли, т.е. более полярные, чем вода). Вещества (---) – инертные, не изменяют поверхностного натяжения.

Поверхностная активность

Мерой способности растворённого вещества к изменению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации, называемая **поверхностной активностью**.

$$\left[\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} \right] \quad \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right] \quad \left[\frac{\text{эрг} \cdot \text{см}}{\text{моль}} \right]$$

Физический смысл производной $\frac{\delta\sigma}{\delta C}$



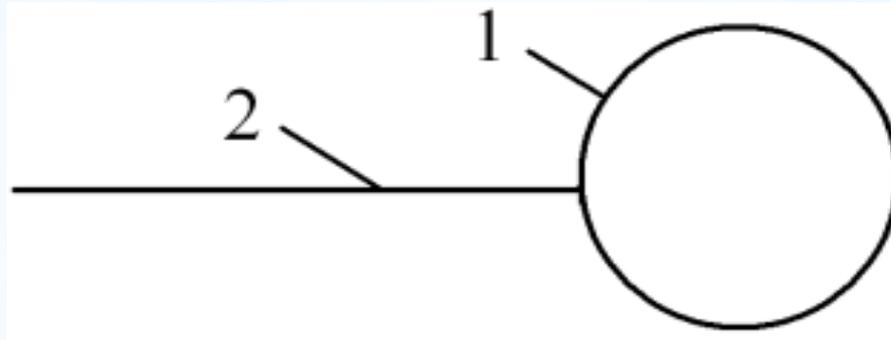
$$g = - \frac{\delta\sigma}{\delta C}$$

понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу.

$$\text{tga} = \frac{OA}{OB} = - \frac{d\sigma}{dC}$$

Строение молекулы ПАВ

Молекулы ПАВ амфифильны, т.к. они состоят из 2-х частей – полярной (1) и неполярной (2).



Полярная группа обладает моментом диполя и интенсивным силовым полем.

($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, и др.)

Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекулы представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал.

Правило Дюкло - Траубе

Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ приводит к увеличению поверхностной активности в 3-3,5 раза.

Уравнение Шишковского

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(1 + bc)$$

a – константа для всего гомологического ряда;

b – постоянная, характеризующая данное
поверхностно-активное вещество,

c – концентрация ПАВ;

σ_0 и σ – поверхностное натяжение раствора и
растворителя.

Методы измерения поверхностного натяжения

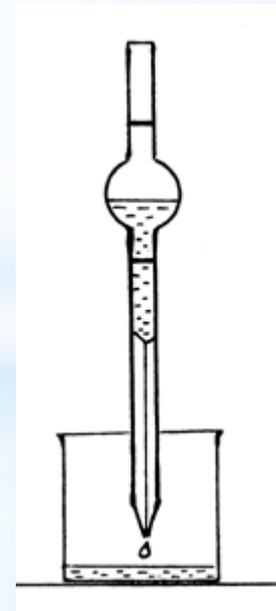
Метод отрыва кольца

$$p = m \cdot g = \sigma \cdot 2l$$

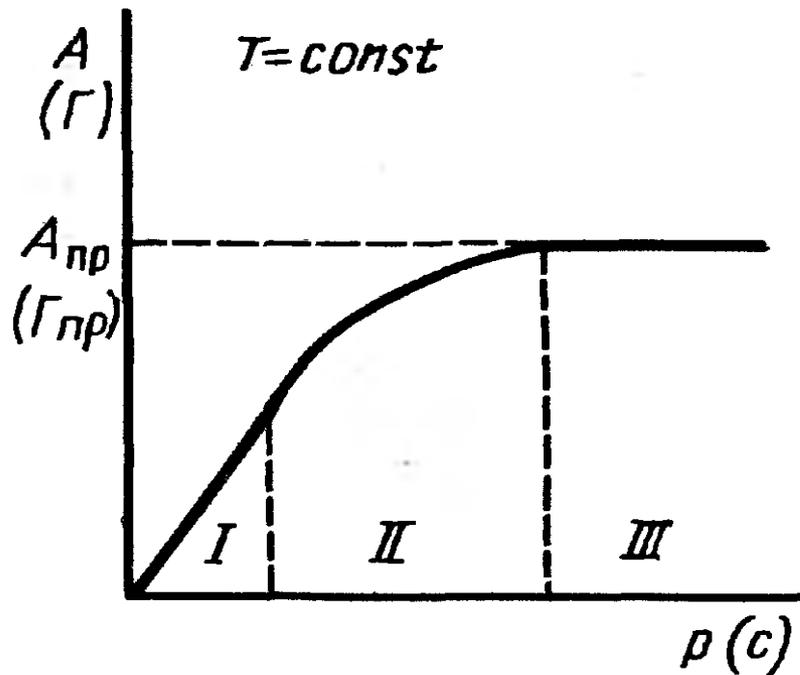


Сталагмометрический метод

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 d_x}{n_x d_0}$$



Избыточная адсорбция Гиббса



$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta c} \right)$$

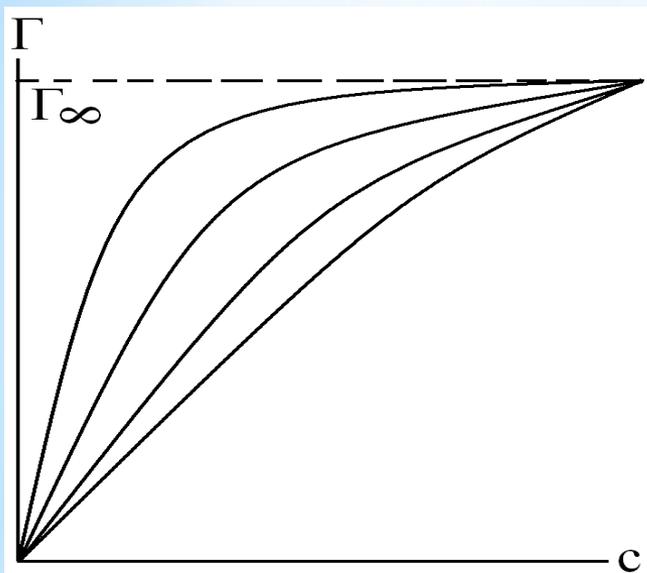
Если $\frac{\delta\sigma}{\delta c} < 0$

То вещества происходит накопление
в поверхностном слое,
 $\Gamma > 0$ (адсорбция положительная).

Если $\frac{\delta\sigma}{\delta c} > 0$

То происходит уменьшение вещества
в поверхностном слое,
 $\Gamma < 0$ (адсорбция отрицательная).

Предельная адсорбция



Принцип независимости поверхностного действия:

при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе – воде, втягивается в воду, в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу.

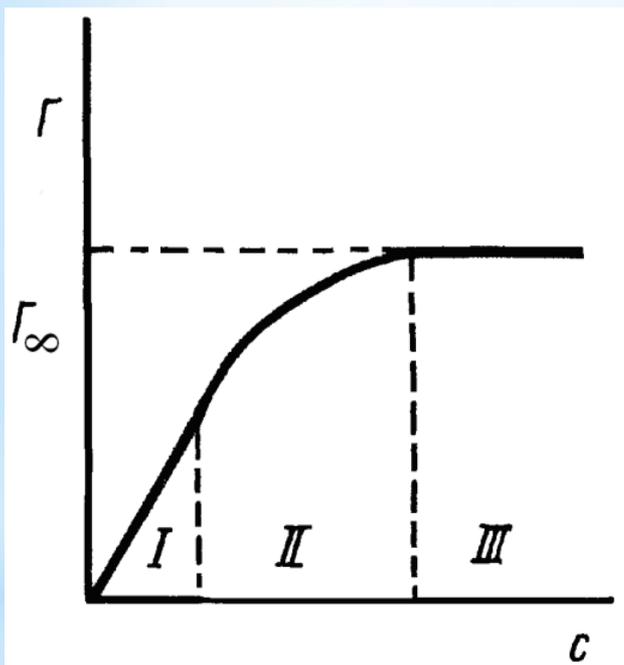
$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT}$$

Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры ПАВ. Площадь поперечного сечения молекулы ПАВ

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$$

$$l = \frac{\Gamma_{\infty} M}{d}$$

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра



$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1+bp} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc}$$

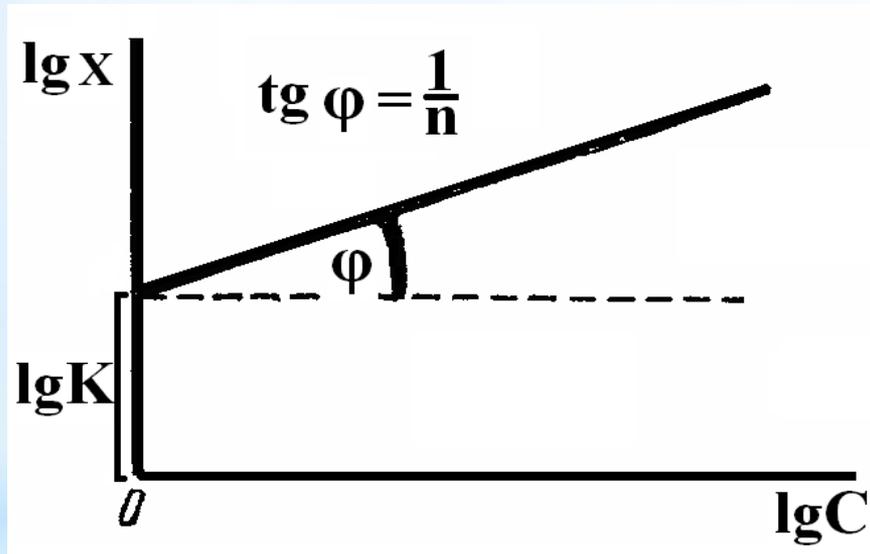
При малых концентрациях,
участок I ($bc \ll 1$), уравнение имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot bc = kc \text{ (уравнение Генри)}$$

При очень высоких концентрациях, участок III ($bc \gg 1$),
адсорбция стремится к предельному значению $\Gamma = \Gamma_{\infty}$

Уравнение Фрейндлиха

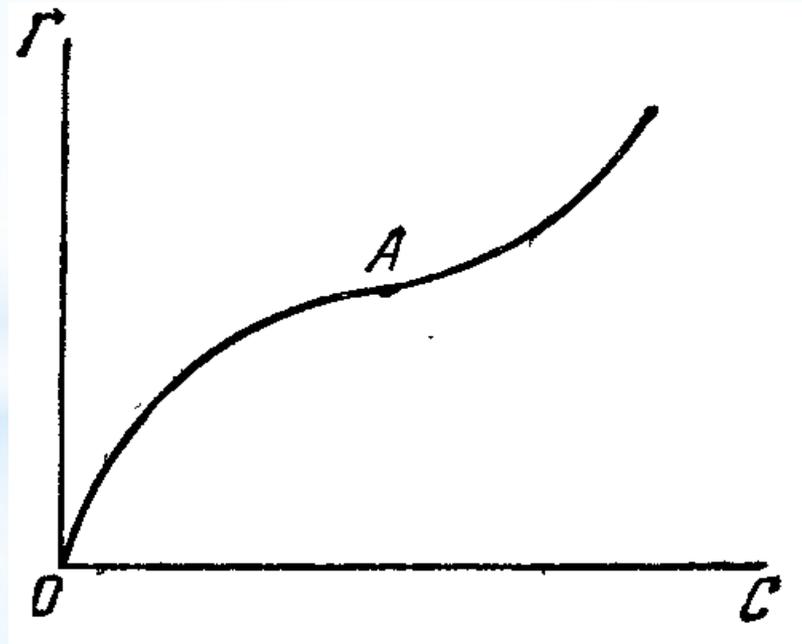
$$x = kp^{1/n} \quad \text{или} \quad x = kc^{1/n}$$



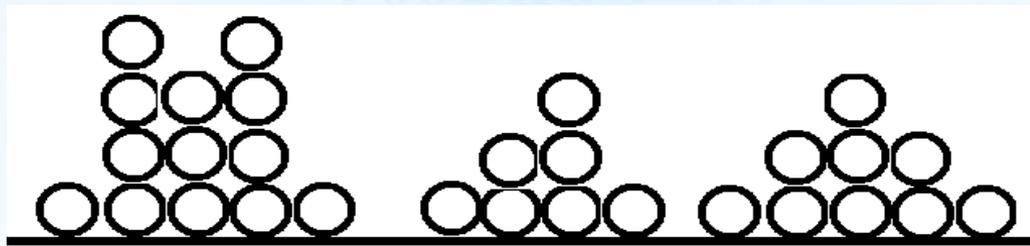
$$\lg x = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$

Теория полимолекулярной адсорбции

Эксперименты показали, что на практике, особенно при адсорбции паров, встречаются изотермы, правая часть которых круто поднимается кверху. Это говорит о наслаивании молекул друг на друга. Поляни предложил теорию **полимолекулярной адсорбции**, объясняющую это явление.



Теория БЭТ



$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{\left(1 - \frac{c}{c_H}\right) \left[1 + bc - \frac{c}{c_H}\right]}$$

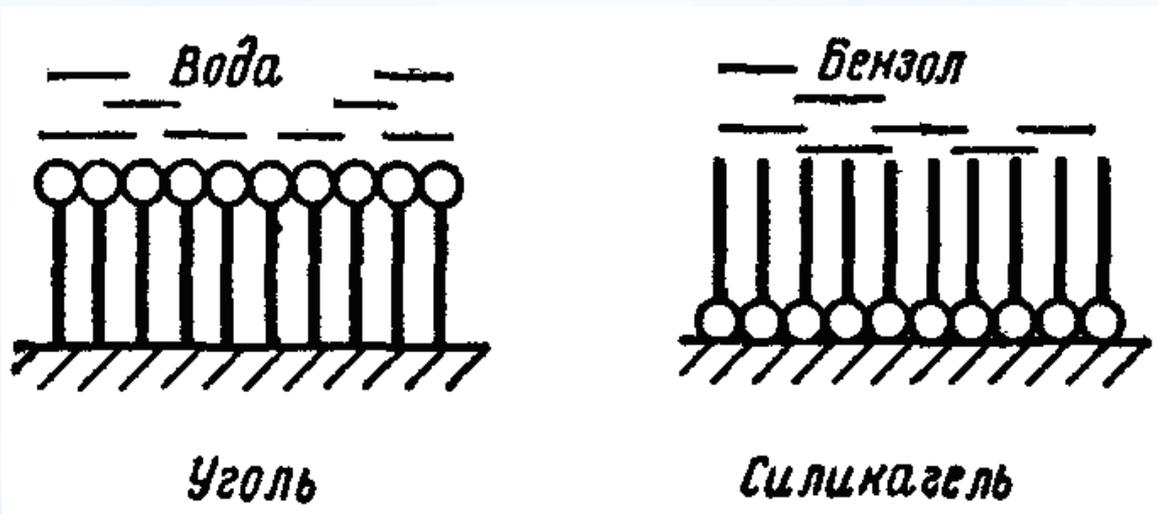
При уменьшении концентрации ($c/c_H \ll 1$) уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}$$

при дальнейшем уменьшении концентрации, переходит в уравнение Генри:

$$\Gamma = kc$$

Адсорбция на границе твёрдое тело – раствор



Спасибо за внимание!!!