

Лекція 1. Капілярні явища

У разі плоскої поверхні розділу фаз внутрішній тиск в обох фазах, що співіснують однаковий. Проте на практиці нерідко доводиться мати справу з викривленими поверхнями. Так, поверхня краплі опукла, а поверхня рідини в змочуваному капілярі увігнута. Очевидно, що на опуклій поверхні молекула рідини буде випробовувати рівнодійну силу, спрямовану в глиб рідини, меншу, ніж на плоскій поверхні. На увігнутій поверхні ця сила, навпаки, буде більшою, ніж на плоскій поверхні. Тому якщо на плоскій поверхні тиск у обох фазах, що співіснують однаковий, то на викривленій поверхні виникає додатковий тиск, спрямований у сторону тієї фази, по відношенню до якої поверхня увігнута. Іншими словами, при рівновазі тиск у фазі, відокремленій від іншої фази увігнутої поверхні, більше. *Різниця тисків, виникаюча по обидві сторони викривленій поверхні рідини, називається капілярним або Лапласовим тиском.* Величина капілярного тиску залежить від кривизни поверхні і від поверхневого натягу і визначається рівнянням Лапласа.

Розглянемо елементарну ділянку викривленої поверхні з площею s - (рис. 3.1).

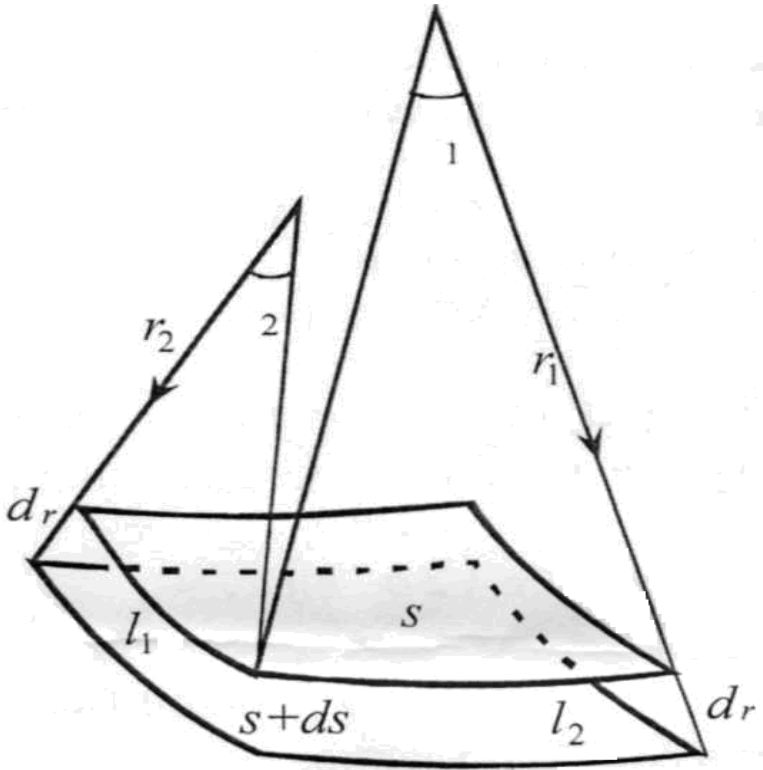


Рис. 3.1. Лапласовий тиск на викривленій поверхні

Якщо r_1 і r_2 - радіус кривизни криволінійних відрізків l_1 і l_2 , то площа s дорівнює:

$$s = l_1 \cdot l_2 = r_1 j_1 \cdot r_2 j_2,$$

де j_1 і j_2 - відповідні центральні кути. Якщо під дією сили, викликаною різницею тисків Δp по обидві сторони поверхні, сама поверхня змістилася на величину dr без зміни кривизни, то сталося збільшення цієї поверхні на величину ds .

$$ds = (r_1 + dr)j_1 \cdot (r_2 + dr)j_2 - r_1 j_1 \cdot r_2 j_2.$$

Після нескладних перетворень, нехтуючи членом $(dr)^2$, як величиною нескінченно малою другого порядку, отримаємо

$$ds = j_1 j_2 \cdot (r_2 - r_1) dr \quad (3.1)$$

Витрачена на зміщення робота dW може бути розрахована двома способами - як добуток сили на шлях $dW = \Delta p \cdot s \cdot dr$ або, як добуток поверхневого натягу на приріст поверхні $dW = S ds$. Тому

$$dW = \Delta p \cdot s \cdot dr = S \cdot ds = \Delta p \cdot j_1 j_2 \cdot r_1 r_2 \cdot dr \quad (3.2)$$

Підставляючи (2.1) в (2.2) і ділячи обидві частини рівняння на $j_1 j_2 r_1 r_2 dr$, отримаємо формулу Лапласа, що виражає надлишок тиску з боку увігнутій поверхні:

$$\Delta p = S \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3)$$

Якщо поверхня плоска, то $r_1 = r_2 = \infty$ і $\Delta p = 0$. Якщо поверхня сферична, то $r_1 = r_2 = r$ і Лапласовий тиск рівний:

$$\Delta p = \pm (2S / r) \quad (3.4)$$

де знаки "+" і "-" відповідають позитивній (вигнутій) і негативній (увігнутій) кривизні відповідно.

Внаслідок існування Лапласового тиску *величина тиску насиченої пари рідини при цій температурі залежить від форми поверхні*. Для встановлення цієї залежності позначимо через r радіус сферичній поверхні розділу фаз (радіус краплі); p_s - тиск насиченого пару над плоскою ($r = \infty$) і p - над опуклою поверхнею. Перенесемо деяку кількість рідини dm з плоскої поверхні в краплю радіусу r .

Виконаємо це шляхом оборотного ізотермічного випару при тиску p_s , оборотного стискування пари від p_s до p і наступній оборотній ізотермічній конденсації при p . Так як робота випару і робота конденсації в цих умовах рівні за величиною і протилежні за знаком, то сумарна робота перенесення dW виявляється роботою стискування пару:

$$dW = \frac{dm}{dM} RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (3.5)$$

де M - молярна маса.

З іншого боку, при перенесенні dm речовини внаслідок збільшення маси краплі її радіус збільшується на dr і поверхня - на ds , що вимагає витрат енергії на роботу проти сил поверхневого натягу (роботу збільшення поверхні). Ці роботи рівні за абсолютною величиною і протилежні за знаком:

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_s}{p} = -s ds \quad (3.6)$$

Слід врахувати, що маса краплі рівна $m = 4/3 \pi r^3 \rho$ (де ρ - щільність рідини); тоді $dm = 4 \pi r^2 \rho dr$. Поверхня краплі $s = 4 \pi r^2$, тому $ds = 8 \pi r dr$. Окрім того, $M / \rho = V_m$ - це молярний об'єм рідини. З обліком цього рівняння (2.6) може бути перетворено до вигляду:

$$r = \pm \frac{2sV_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}} \quad (3.7)$$

Це рівняння називається *рівнянням Томсона (Кельвіна)*, в якому знак "+" відповідає увігнутій поверхні (кривизна негативна), а знак "-" - опуклій поверхні (кривизна позитивна). Рівняння Томсона, як і рівняння Лапласа, являється основним рівнянням фізичної хімії поверхневих явищ.

Аналіз отриманого рівняння призводить до ряду важливих наслідків:

1. Тиск насиченої пари рідини p_s над *плоскою поверхнею* (поверхня з нескінченно великим радіусом кривизни, $r = \infty$) менше, ніж тиск пара p над *краплею* радіусу r ($p_s < p_{\text{вигн}}$). Проте воно *більше*, ніж тиск пари над *увігнутою поверхнею* ($p_s > p_{\text{уг}}$).

2. Чим менше розмір краплі, тим більше рівноважний тиск її насиченої пари і, отже, тим вище значення хімічного потенціалу рідини, тобто тим менш стійкий її стан. Якщо в системі одночасно присутні краплі різних розмірів, тиск насиченої пари над ними різний. Тому дрібні краплі, маючи великий тиск пару, випаровуються; речовина, що випаровується, буде конденсуватися на поверхні більших часток і на плоскій поверхні. Такий процес зростання крупних крапель за рахунок випару дрібних крапель носить назву *ізотермічної перегонки або пере конденсації*.

3. Рівновага твердих часток по відношенню до рідкого розчину можна виразити рівнянням, схожим з рівнянням Томсона. Мірою розчинності є концентрація насиченого розчину і в разі дисперсної системи тверда фаза – розчин, може бути записане аналогічне рівнянню Томсона рівняння:

$$r = \frac{2sV_m}{RT \ln(c/c_0)}. \quad (3.8)$$

де c_0 - концентрація насиченого розчину (розчинність речовини); c - концентрація речовини в розчині, рівноважному з кристалами розміром r .

Аналогія з краплею викликається тим, що доля поверхневих молекул, що несуть надлишкову енергію, в дрібнокристалічній речовині також велика. Тому при розчиненні високодисперсної речовини можна отримати концентрацію розчину вище за звичайну розчинність. Термодинамічна нерівноважність таких систем обумовлює перекристалізацію речовини - зростання крупних кристалів в перенасиченому розчині за рахунок розчинення дрібних. Рівняння (2.8) дає можливість, досліджуючи розчинність як функцію розмірів часток, розраховувати значення між фазного натягу на межі тверде тіло - рідина.

4. Підвищення тиску насиченої пари над високодисперсними частками в порівнянні з частками крупних розмірів обумовлює деяке пониження їх температури плавлення.

Особливості умов рівноваги на викривлених поверхнях лежать в основі так званих *капілярних явищ*. *Якщо поверхня розділу фаз рухлива (наприклад, поверхня розділу фаз рідина - газ або рідина - рідина), її форма змінюється під впливом поверхневого натягу, прагнучи до форми, мінімальної поверхні.* При змочуванні рідиною стінок капіляру в ньому утворюється увігнутий меніск, і зменшення тиску під ним компенсується підйомом рідини в капілярі (тобто

спостерігається всмоктування). При *незмочуванні* рідиною стінок капіляра, в ньому утворюється *опуклий* меніск, тиск під яким навпаки *більше*, ніж у випадку з плоскою поверхнею. Наслідком цього є *опускання* рідини в капілярі.

З капілярними явищами пов'язана також необхідність досягнення значних пересичень при утворенні нової фази. Спочатку утворюються зародкові краплі (або частки), вельми малих розмірів. Тиск пари (або концентрація розчину), рівноважний по відношенню до таких високодисперсних агрегатів, помітно вище за тиск насиченої пари (або концентрації насиченого розчину). Таким чином, для виникнення дрібних зародків необхідне накопичення надлишкової енергії, тобто створення пересичених станів (пересичена пара при конденсації або пересичений розчин при кристалізації), що сильно гальмує створення нової фази.

Контрольні питання

1. Що таке капілярний тиск? Які причини його виникнення?
2. Чому тиск насиченої пари залежить від форми поверхні рідини?
3. Що таке ізотермічна перегонка? В чому причина цього явища?
4. Чому у разі змочування капіляра рідина в ньому підіймається, а при незмочуванні, навпаки, опускається?