

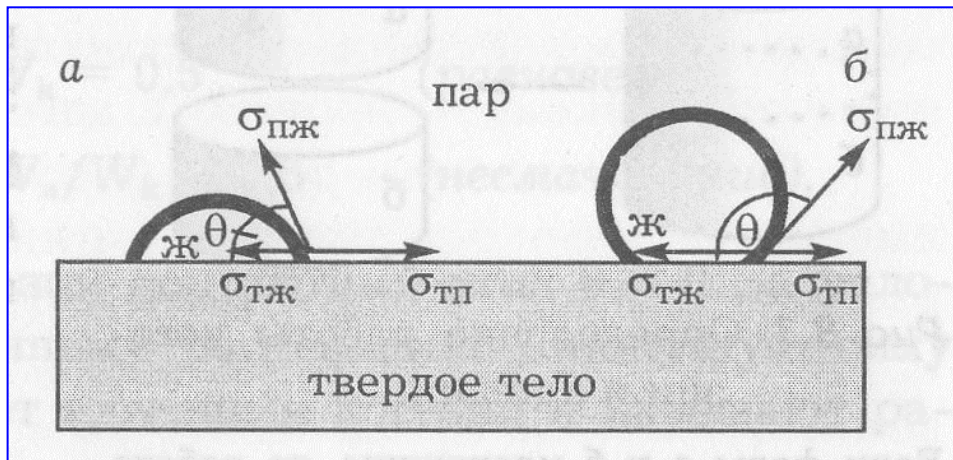
Лекция 6

Закономерности термодинамики поверхностных явлений в трехфазных системах

Основные темы: контактный угол смачивания и правило “трех сигм” Юнга-Дюпре, адгезия и когезия, смачивание и растекание, кривизна поверхности и уравнения Гаусса

Равновесие на границе трех фаз, контактный угол смачивания и правило “трех сигм”

на границе двух фаз образуется поверхность раздела, а на границе трех фаз - линия раздела

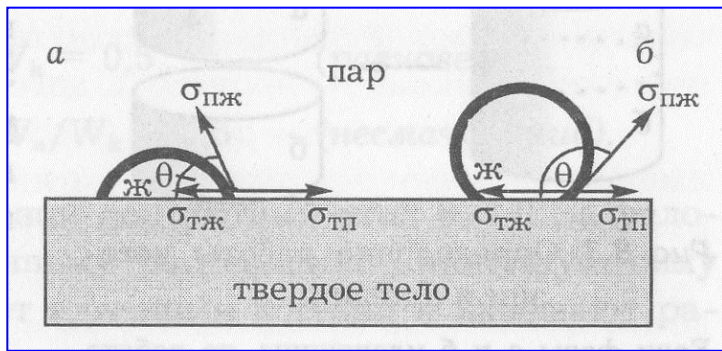


2 варианта:

капля жидкости на смачиваемой (а) и не смачиваемой (б) поверхности твердого тела

Граница: пар, жидкость, тв.тело (п/ж/т)

- ✓ плоская инертная поверхность твердого тела
- ✓ система находится в равновесии,
- ✓ силами гравитации ввиду малых размеров капли пренебрежем



В этих условиях выполняется **правило Юнга-Дюпре (правило “трех сигм”)**, связывающее три значения поверхностных натяжений σ_i :

- ✓ $\sigma_{жп}$ - жидкости на границе с собственным паром (поверхность **п/ж**),
- ✓ $\sigma_{тж}$ - на границе твердая фаза/жидкость (поверхность **т/ж**)
- ✓ $\sigma_{тп}$ на границе твердая фаза/пар (поверхность **т/п**)

в виде
$$\sigma_{тп} = \sigma_{тж} + \sigma_{жп} \cos \theta$$

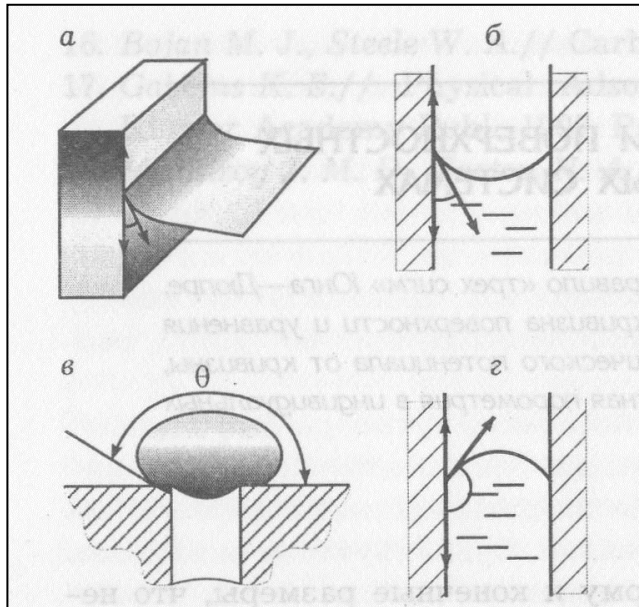
где θ -краевой (контактный) угол, образованный пересечением касательных к межфазовым поверхностям раздела **ж/п** и **ж/т**.

Юнг сформулировал это правило в 1805 г. из условий механического равновесия, а Дюпре в 1896 г. получил аналогичное выражение в алгебраическом виде из определения работы *адгезии*.

=> величина контактного угла θ определяется соотношением

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{жп}}$$

Примеры искривленных профилей жидкости на трехфазной границе для условий смачивания ($\theta < 90^\circ$) и несмачивания ($\theta > 90^\circ$) поверхности твердой фазы жидкостью:



Профили **смачивающей** жидкости у плоской стенки (а) и в цилиндрическом капилляре (б) при значениях контактного угла $\theta < 90^\circ$

Профили **несмачивающей** жидкости (н-р ртути) на границе с пористым телом (в) и в цилиндрическом капилляре (г) при $\theta > 90^\circ$

Величина равновесного контактного угла θ определяется условием минимизации свободной энергии $\Delta F_s = \sum \sigma_i A_i \Rightarrow \min$

В результате:

условия смачивания и несмачивания жидкостью твердой поверхности

при $\sigma_{тп} > \sigma_{тж}$ $\text{Cos } \theta > 0$ $\theta < 90^0$ - *смачивание поверхности*

при $\sigma_{тп} < \sigma_{тж}$ $\text{Cos } \theta < 0$ $\theta > 90^0$ - *несмачивание поверхности*

при $\sigma_{тп} = \sigma_{тж}$ $\text{Cos } \theta = 0$ $\theta = 90^0$ - *равновесие*

в ситуациях, когда $\sigma_{тп} > (\sigma_{жп} + \sigma_{тж})$, происходит *неограниченное растекание*, (а далее возможно и растворение).

Различные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность.

Согласно приближенному правилу – лучше смачивает поверхность та жидкость, которая **ближе по полярности** к смачиваемому веществу.

Для сравнительной оценки **смачиваемости** поверхностей различными жидкостями обычно проводят сопоставление с водой. По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на группы:

- ✓ **гидрофильные (олеофобные) материалы** – лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.
- ✓ **гидрофобные (олеофильные) материалы** - лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп.

Величина контактного угла θ может быть также определена на основе представлений о **адгезии и когезии**

Растекание одной жидкости по поверхности другой

Согласно **правилу Гаркинса**, растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся жидкости.

=>

$W_A - W_K > 0$ происходит растекание

$W_A - W_K < 0$, растекание не происходит

Количественно растекание характеризуется **коэффициентом растекания (φ)**:

$$\varphi = W_A - W_K = \sigma_{ж1г} - \sigma_{ж2г} - \sigma_{ж1ж2}$$

$\varphi > 0$ происходит растекание

$\varphi < 0$ растекание не происходит

Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии и в процессе смачивания выделяется тепло. Теплота смачивания может характеризовать способность жидкости смачивать поверхность твердого тела (являться мерой гидрофильности поверхности), если нельзя определить краевой угол смачивания.

Для сравнительной оценки лиофильных свойств твердой фазы используют *коэффициент фильности* (β), который равен отношению удельных теплот смачивания водой $Q_{\text{смачивания}}^{H_2O}$ и неполярной органической жидкостью $Q_{\text{смачивания}}^{\text{орг}}$:

$$\beta = \frac{Q_{\text{смачивания}}^{H_2O}}{Q_{\text{смачивания}}^{\text{орг}}}$$

Для гидрофильной поверхности $\beta > 1$, для гидрофобной $\beta < 1$.

При ограниченной растворимости жидкостей друг в друге и при отсутствии между ними химических реакций, поверхностное натяжение на границе раздела фаз подчиняется правилу Антонова (1907).

Правило Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе $Ж_1/Ж_2$ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{Ж_1/Ж_2} = \sigma_{Ж_1/\Gamma} - \sigma_{Ж_2/\Gamma}$$

Когезионные поверхностные силы

Поверхностное натяжение различных конденсированных тел на границе с газом непосредственно связано с межатомным и межмолекулярным взаимодействием в конденсированной фазе.

При анализе межфазовых взаимодействий часто используют понятия **адгезии** и **когезии**

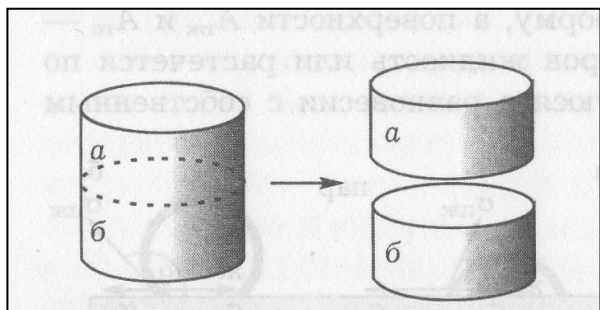
Взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы) называют **когезией**.

Когезия обусловлена теми же силами притяжения различной природы и определяет существование веществ в конденсированном состоянии. Когезионные силы иногда называют **силами аттракции (притяжения)**.

Адгезия и когезия



Работу *когезии* W_k определяют как *работу разрыва* однородной гомогенной фазы с образованием двух новых поверхностей раздела этой фазы с ее собственным паром:



Если фазы а и б идентичны, то работа разрыва столбика единичного сечения соответствует работе *когезии*,
Если фазы а и б разные, то - работе *адгезии*

В простейшем случае W_k равна обратимой работе разрыва столбика жидкости с единичной площадью сечения:

$$W_k = 2\sigma_{жп}$$

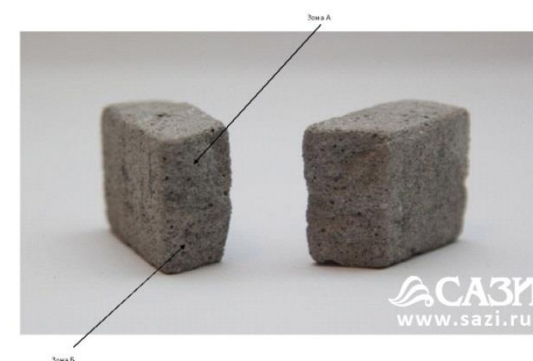
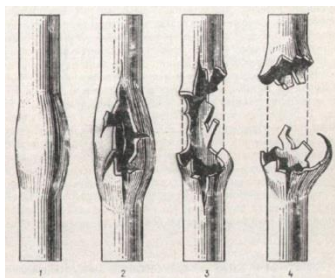
Множитель 2 – образование двух новых одинаковых по величине и свойствам поверхностей раздела

Применительно к идеальному твердому телу (отсутствие дефектов структуры) величину W_K часто называют **прочностью на разрыв** (обратимый), или **когезионной прочностью**.

Реальные тела из-за наличия дефектов структуры имеют значительно меньшую (иногда в 100-1000 раз) прочность.



Процесс испытания образца на разрыв согласно стандартам ISO-1421, DIN 5354 на разрывной испытательной машине



Когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы, поэтому ее могут характеризовать также такие параметры, как:

- ✓ энергия кристаллической решетки **$E_{к.р.}$** ,
- ✓ внутреннее давление **$P_{вн.}$** ,
- ✓ энергия парообразования **$\Delta H_{п.}$** ,
- ✓ температура кипения **$T_{кип.}$** ,
- ✓ летучесть (определяемая равновесным давлением пара над телом)
и др.

Эти же параметры количественно характеризуют и поверхностное натяжение тел на границе с газом.

Точную информацию о когезии и поверхностном натяжении можно получить из термодинамических характеристик тел, связанных с энергией парообразования.

В процессе испарения вещества происходит полный разрыв межмолекулярных связей, поэтому работа **когезии** определяется энтальпией парообразования:

$$\Delta H_{\text{п}} = \Delta G_{\text{п}} + T \Delta S_{\text{п}}$$

где $\Delta G_{\text{п}}$ — изменение энергии Гиббса при парообразовании;
 $\Delta S_{\text{п}}$ — изменение энтропии при парообразовании.

Энтальпия парообразования твердых тел равна энергии кристаллической решетки. В условиях равновесия между конденсированной и паровой фазами при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ $\Delta G_{\text{п}} = 0$ и тогда

$$\Delta H_{\text{п}} = T \Delta S_{\text{п}}$$

Отсюда следует, что чем больше энтальпия парообразования, т. е. больше работа **когезии**, а значит и **поверхностное натяжение**, тем больше его энтропия.

$$\Delta S_{\text{п}} = \Delta S_0 - R \ln (p/p_{\text{атм}})$$

где ΔS_0 — изменение энтропии парообразования при температуре кипения;

$p_{\text{атм}}$ — давление пара, равное атмосферному давлению

то чем больше работа **когезии** (больше поверхностное натяжение), тем меньше **давление насыщенного пара** над веществом при данной температуре (меньше летучесть).

При кипении $p/p_{\text{атм}} = 1$, тогда уравнение $\Delta H_{\text{п}} = T \Delta S_{\text{п}}$ принимает вид:

$$L = T_{\text{кип}} \Delta S_0 \quad \text{или} \quad L / T_{\text{кип}} = \Delta S_0$$

где L — энтальпия парообразования при температуре кипения $T_{\text{кип}}$

Величина S_0 отнесенная к 1 моль вещества, имеет приблизительно одинаковое значение для многих неассоциированных жидкостей (правило Трутона), равное 85—90 кДж/моль*К:

$$\Delta H/T = 88 \text{ кДж/моль*К}$$

Когезию таких жидкостей (и **поверхностное натяжение**) можно оценивать и сравнивать по температуре кипения и энтальпии (теплоте) парообразования при температуре кипения.

Для жидкостей и большинства твердых тел когезионные силы выражаются в межмолекулярном взаимодействии, обусловленном **ван-дер-ваальсовыми и водородными связями**.

При разрушении твердых тел, имеющих атомную кристаллическую решетку (кристаллы углерода, германия, кремния и др.), разрываются **ковалентные связи**. Реакционная способность атомов на поверхности таких тел **чрезвычайно велика**. В условиях вакуума они способны образовывать между собой двойные связи, а на воздухе чаще всего реагируют с кислородом, образуя на поверхности **оксидные пленки**.

У ионных кристаллов распределение **электрического заряда на поверхности** значительно отличается от его распределения в объеме. В результате **реакционная способность поверхности** **повышена к ионам противоположного заряда**.

Разные кристаллические структуры резко отличаются по свойствам, в том числе и по энергии когезионных связей.

Прослеживается уменьшение этой энергии в ряду кристаллов:

ковалентные > ионные > металлические > молекулярные (В-д-В)

Кроме того, химическая и кристаллографическая структура различных граней одного и того же кристалла может существенно различаться. Более плотная упаковка атомов отвечает меньшей поверхностной **энергии Гиббса** данной грани и соответственно меньшей ее реакционной способности.

Работа адгезии W_a - как работа разрыва межфазного поверхностного слоя. В этом случае энергия затрачивается на образование двух поверхностей раздела, равных по величине, но разных по свойствам.

В системе ж/т работа адгезии:

$$W_a = \sigma_{жп} + \sigma_{тп} - \sigma_{тж}$$

- уравнение Дюпре

Подставив в уравнение Дюпре два уравнения ($W_k = 2\sigma_{жп}$ и $\sigma_{тп} = \sigma_{тж} + \sigma_{жп} \cos \theta$)

Получим:

$$W_a / W_k = 0.5 (1 + \cos \theta)$$

или

$$\cos \theta = 2 W_a / W_k - 1 = W_a / \sigma_{жп} - 1$$



Испытание прочности клеевого соединения на разрыв на разрывной машине

$$W_a / W_k = 0.5 (1 + \text{Cos } \theta)$$

$$\text{Cos } \theta = 2 W_a / W_k - 1 = W_a / \sigma_{\text{жп}} - 1$$

Из уравнений следует:

при $\theta = 0^\circ$ $\text{Cos } \theta = 1.0$ $W_a / W_k = 1.0$ (*полное смачивание*),

$90^\circ > \theta > 0^\circ$ $1 > \text{Cos } \theta > 0$ $0.5 < W_a / W_k < 1.0$ (*смачивание*),

$\theta = 90^\circ$ $\text{Cos } \theta = 0$ $W_a / W_k = 0.5$ (*равновесие*)

$180^\circ > \theta > 90^\circ$ $0 > \text{Cos } \theta > -1$ $0 < W_a / W_k < 0.5$ (*несмачивание*)

При равенстве работ когезии и адгезии контактный угол $\theta=0^0$, а условие $W_a/W_k > 1.0$ приводит к *неограниченному растеканию* (это же условие является необходимым условием последующего *растворения*).

Движущую силу растекания определяют как разницу работ *адгезии и когезии* и называют *работой растекания*. Количественно растекание характеризуется коэффициентом растекания ψ :

$$\varphi = W_A - W_K = \sigma_{Ж_1\Gamma} - \sigma_{Ж_2\Gamma} - \sigma_{Ж_1Ж_2}$$

Величина адгезии **всегда больше нуля**, т.к. между соприкасающимися фазами всегда имеется какое-либо, пусть очень небольшое межмолекулярное взаимодействие.

Поэтому ситуация, когда $W_a=0$ и угол $\theta=180^\circ$, не возможна. Во всех известных экспериментально исследованных системах ж/т/п значения краевого угла θ не превышали 150° (в результате отношение работ адгезии и когезии всегда превышает величину ~ 0.07).



Реклама клея

Три основных вида адгезии:

1. **Физическая:** между соприкасаемыми поверхностями образуется электромагнитная связь (пример - магнит или прилипание статически заряженных материалов)

2. **Химическая:** связь веществ на атомном уровне (паяние и сварка)

3. **Механическая:** самая простая адгезия путем прилипания адгезива к субстрату (происходит проникновение в поры верхнего слоя и сцепление с шероховатой поверхностью). Пример - окрашивание различных поверхностей.

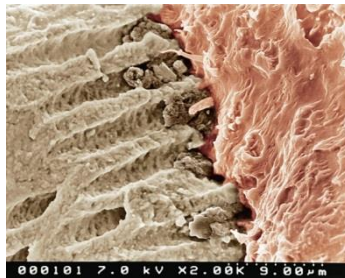
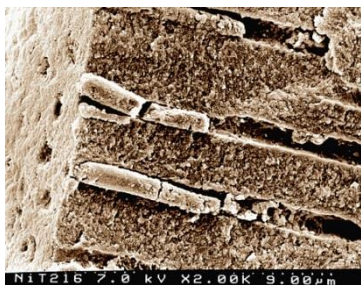
Применение адгезии в различных отраслях:

1.Строительство: лакокрасочные материалы – качество прилипания и дальнейшее удержание. Гипсовые и цементно-песчаные смеси.

2.Металлургическое производство: важна адгезия специальных антикоррозионных и упрочняющих покрытий, красок, к тому же нужна плохая адгезия с водой

3.Механика: адгезия масла с элементами механизмов

4.Медицина: в стоматологии адгезия пломбы и зуба для качественной защиты и герметизации.



Адгезия
пломбировочных
материалов к
стенкам корневых
каналов

Адгезия между твердыми телами

Важно для теории прочности

Синоним слова адгезия – прилипание

Прилипание – процесс, а адгезия – результат

Площадь адгезионного контакта двух твердых тел определяется как их формой, так и микрошероховатостью поверхности:

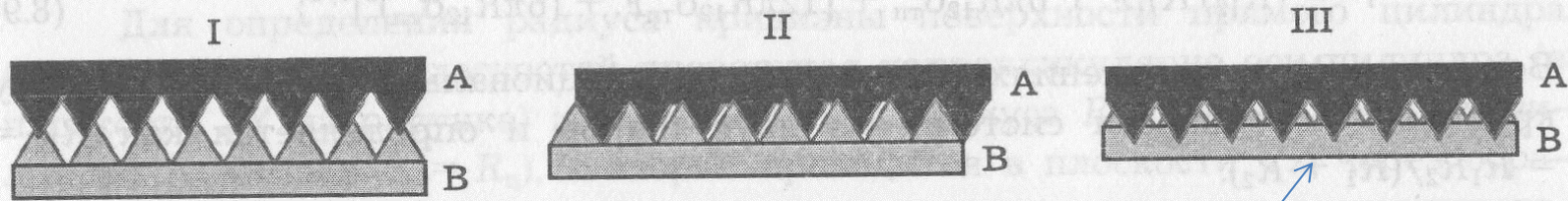


Схема зоны контакта двух «плоских» тел А и В: I — поверхность контакта A_k меньше кажущейся геометрической A_r , II — $A_k > A_r$, III — тело А внедрилось в В и деформировало его, микрошероховатость для наглядности несколько утрирована.

По действием внешних сил – необратимая пластическая деформация зоны контакта, энергия выделяется и рассеивается в виде тепла. «Диффузионная сварка». Характерно для металлов, образующих тв.растворы, аморфных тел и полимеров

ДЭС!