

Кривизна поверхности

Самопроизвольное стремление всех систем к минимизации свободной поверхностной энергии обычно приводит к искривлению межфазовой границы их раздела.

В твердых фазах самопроизвольной трансформации в равновесную форму препятствует низкая мобильность составляющих их атомов или молекул.

Средняя кривизна поверхности - мера отклонения формы какой либо поверхности от плоскости.

Средняя кривизна **C** связана с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 уравнением Гаусса :

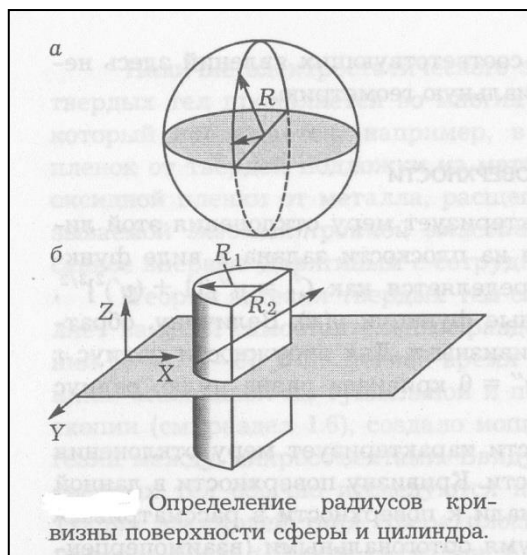
$$C = 1/r_1 + 1/r_2 = 2/r$$

где r - средний радиус кривизны

Средняя кривизна поверхности - мера отклонения формы какой либо поверхности от плоскости.

Средняя кривизна **C** связана с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 уравнением Гаусса :

$$C = 1/r_1 + 1/r_2 = 2/r$$



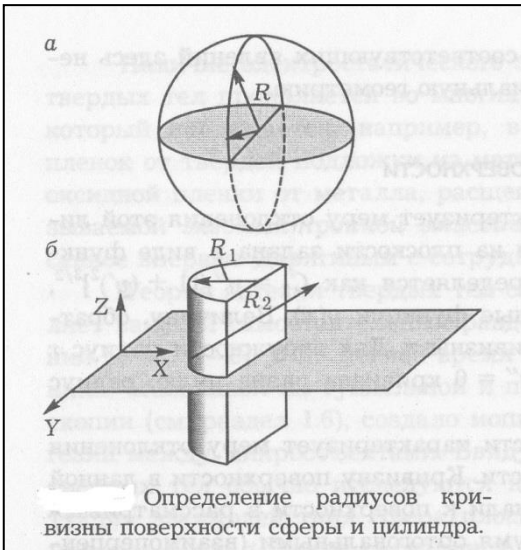
Главные радиусы кривизны r_1 и r_2 любой точки поверхности определяются путем пересечения поверхности в этой точке двумя взаимоперпендикулярными плоскостями, положение которых выбирается так, чтобы радиусы кривизны линий пересечения r_1 и r_2 принимали значения, которые являются наибольшим и наименьшим из всех возможных. Наиболее просто определяется кривизна сферы:

$$C_{\text{сферы}} = 1/R + 1/R = 2/r \text{ и } r=R,$$

где **R**- радиус сферы

Определение кривизны поверхности прямого цилиндра радиуса R сложнее.

В этом случае одна из плоскостей проводится перпендикулярно оси цилиндра и вырезает круг радиуса R (имеем $r_1=R$), а вторая проводится по касательной к поверхности цилиндра, т.е. параллельно его оси (соответствующий $r_2=\infty$).

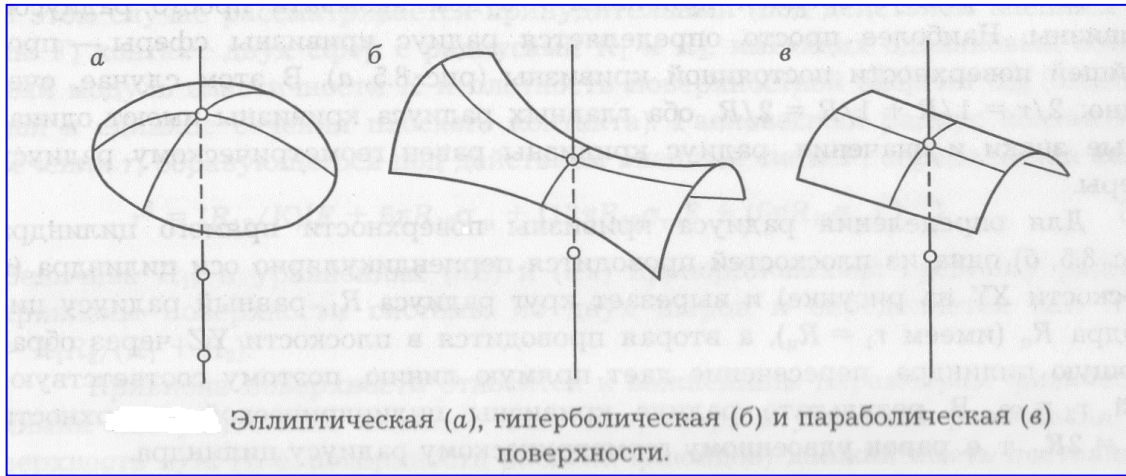


В результате:

$$C_{\text{цил}} = 1/R = 2/r$$

т.е. радиус кривизны цилиндра равен удвоенному радиусу цилиндра

Кривизна поверхности C входит во все основные законы поверхностно-капиллярных явлений



Полная (гауссова кривизна) C_R :

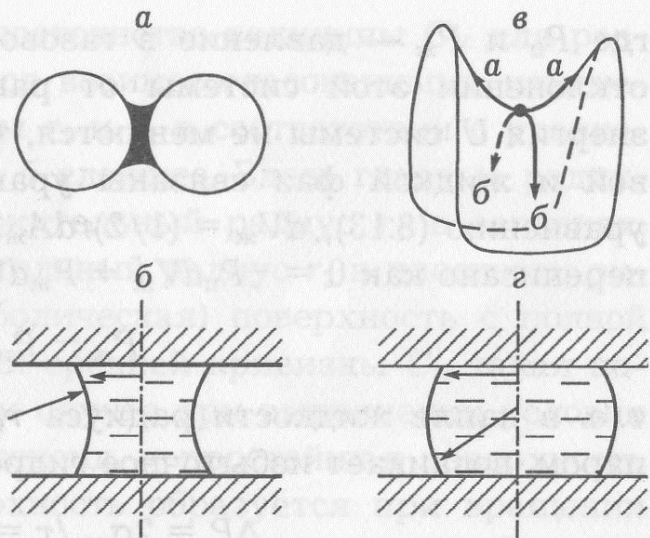
$$C_R = g_1 * g_2 = (r_1 * r_2)^{-1}$$

а – радиусы кривизны имеют одинаковые знаки, $C_R > 0$

б – главные радиусы кривизны имеют разные знаки,

$C_R < 0$ (седловидная поверхность)

в - $C_R = 0$, но одна из величин g_1 или g_2 не равна 0

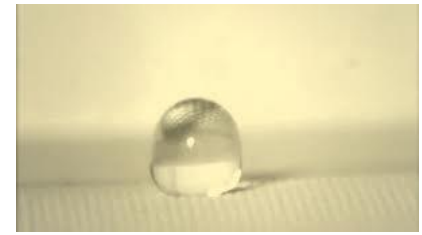


Профили менисков жидкой фазы, смачивающей поверхность частиц твердой фазы в виде сфер (а) или пластин (б), эти мениски имеют седловидную форму, например, типа в; г — поверхность мениска несмачивающей жидкости эллиптической формы.

Положительная кривизна поверхности – имеет поверхность сферической капли, поверхность сплошного цилиндра (выпуклая поверхность)

Отрицательная кривизна поверхности – поверхность сферического пузырька в жидкости, поверхность полого цилиндра, покрытого пленкой адсорбированного компонента (вогнутая поверхность)

Уравнение Лапласа



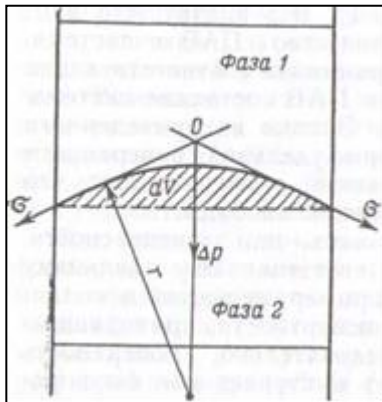
Пусть капля жидкости с радиусом кривизны r образует вместе с собственным паром изолированную систему с постоянным полным объемом $V = V_{п} + V_{ж}$ и межфазной поверхностью A .

Система: однокомпонентная, двухфазная

в капле жидкости радиуса r , находящейся в равновесии с собственным паром, возникает избыточное гидростатическое давление

$$\Delta P = P_{ж} - P_{п} = 2 \sigma_{пж} / r = C \sigma \quad \text{-закон Лапласа}$$

определяет условия механического равновесия на искривленной межфазовой поверхности, в том числе, например, мембран при их равномерном натяжении, столба жидкости в капилляре, пузырька пара в жидкости и т.д.



Схема, иллюстрирующая влияние кривизны межфазной поверхности на внутреннее давление жидких фаз

в уравнении Лапласа давление всегда больше со стороны выпуклой фазы, кривизна которой принимается положительной. Вогнутые поверхности имеют отрицательную кривизну. Соответственно, в пузырьке пара радиуса r давление больше, чем в окружающей его среде, на величину ΔP .

Закон Лапласа:

$$P_{ж} - P_{п} = 2 \sigma_{пж} / r = C \sigma$$

Чем больше межфазное натяжение, тем влияние кривизны значительнее. Фазы, разделенные искривленной поверхностью, могут находиться в равновесии только при разных давлениях внутри фаз. В фазе, имеющей положительную кривизну, давление больше, чем внутри фазы с отрицательной кривизной.

Следствие из закона Лапласа:

в равновесных условиях поверхность раздела между фазами должна иметь одинаковую кривизну на всех участках. В противном случае между участками с разной кривизной поверхности возникает перепад давлений и соответствующие потоки, действующие до момента полного устранения любого неравенства кривизны.

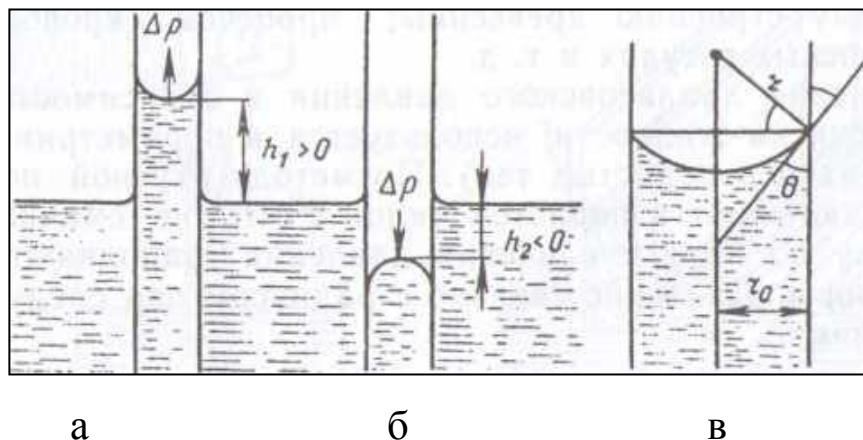
Перепады давления на искривленных границах раздела, обусловленные законом Лапласа, могут достигать очень больших величин.

Пример: на искривленной границе вода/пар при радиусе кривизны мениска 1 мкм величина $\Delta P = 1.4$ атм, но при радиусе 10 нм $\Delta P = 145$ атм, а при радиусе 1 нм расчетная величина $\Delta P = 1450$ атм.

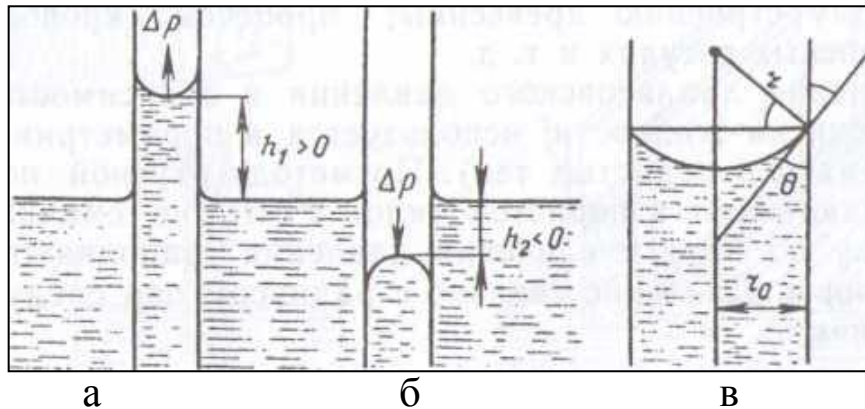
Дополнительное давление, обусловленное кривизной поверхности, всегда направлено к центру кривизны. Поскольку центр кривизны может находиться внутри жидкости (положительная кривизна) и вне жидкости (отрицательная кривизна), дополнительное давление в первом случае увеличивает внутреннее давление жидкости (сжатие), а во втором — уменьшает его (растягивание). Сжатие и растягивание жидкости происходит в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии (площади поверхности).

Капиллярные явления

Капиллярные явления наблюдаются в содержащих жидкость узких сосудах (капилляры, капиллярно-пористые тела), у которых расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны поверхности жидкости. Кривизна возникает в результате взаимодействия жидкости со стенками сосуда (адгезия, смачивание). Специфика поведения жидкости в капиллярных сосудах зависит от того, смачивает или не смачивает жидкость стенки сосуда, точнее, от значения краевого угла.



Капиллярное поднятие жидкости: а — $\cos \theta > 0$; б — $\cos \theta < 0$; в — связь радиуса кривизны мениска r с радиусом капилляра r_0



Капиллярное поднятие жидкости: а — $\cos \Theta > 0$; б — $\cos \Theta < 0$; в — связь радиуса кривизны мениска r с радиусом капилляра r_0

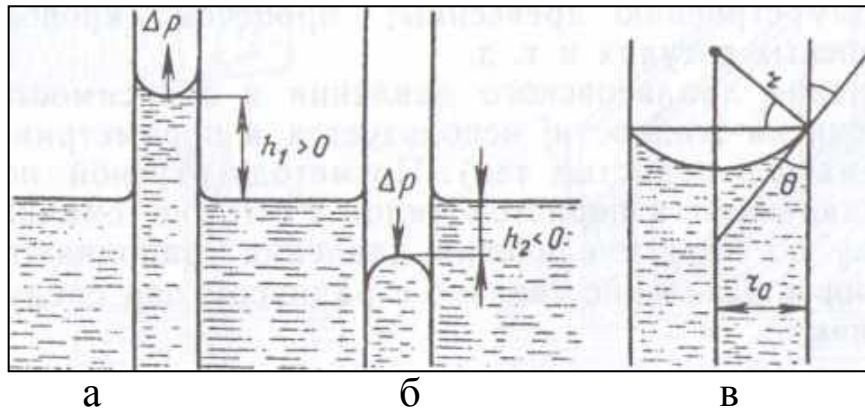
В капилляре (а) поверхность жидкости имеет отрицательную кривизну, поэтому дополнительное давление Лапласа стремится растянуть жидкость (давление направлено к центру кривизны) и поднимает ее в капилляре.

Кривизна поверхности жидкости в капилляре (б) положительна, дополнительное давление направлено внутрь жидкости, в результате жидкость в капилляре опускается (отрицательное капиллярное поднятие).

При равновесии лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой h :

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0)gh$$

где ρ — плотность жидкости; ρ_0 — плотность газовой фазы; g — ускорение свободного падения; r — радиус мениска.



Капиллярное поднятие жидкости: а — $\cos \Theta > 0$; б — $\cos \Theta < 0$; в — связь радиуса кривизны мениска r с радиусом капилляра r_0

Чтобы высоту капиллярного поднятия связать с характеристикой смачивания, радиус мениска необходимо выразить через угол смачивания Θ и радиус капилляра r_0 .

Рис. (в) - мениск жидкости в капилляре. Видно, что $r_0 = r \cos \Theta$, тогда высоту капиллярного поднятия можно представить в виде формулы Жюрена:

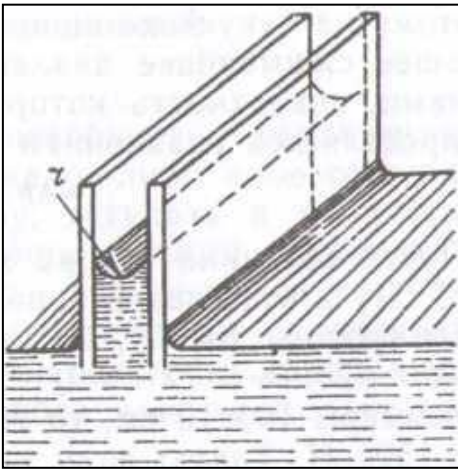
$$h = 2\sigma \cos \Theta / r_0 (\rho - \rho_0)g$$

При отсутствии смачивания $\Theta > 90^\circ$, $\cos \Theta < 0$, уровень жидкости в капилляре опускается на величину h . При полном смачивании $\Theta = 0$, $\cos \Theta = 1$, в этом случае радиус мениска равен радиусу капилляра.

Измерение высоты капиллярного поднятия лежит в основе одного из более точных методов определения поверхностного натяжения жидкостей.

Капиллярным поднятием жидкостей объясняется ряд известных явлений и процессов:

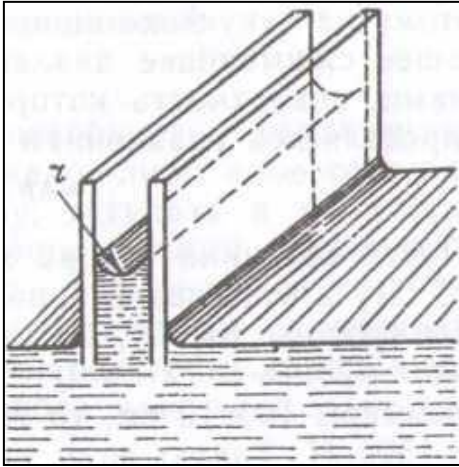
- ✓ пропитка бумаги, тканей обусловлена капиллярным поднятием жидкости в порах
- ✓ водонепроницаемость тканей обеспечивается их гидрофобностью и как следствие — отрицательным капиллярным поднятием
- ✓ подъем воды из почвы по стволам растений происходит благодаря волокнистому строению древесины
- ✓ процессы кровообращения в кровеносных сосудах и т. д.



капиллярное поднятие жидкости между пластинами

Капиллярное поднятие наблюдается и между не полностью погруженными в жидкость параллельными пластинами, близко расположенными друг к другу. В этом случае мениск имеет цилиндрическую форму, поэтому лапласовское давление будет в два раза меньше, чем в капилляре со сферической формой мениска с тем же радиусом кривизны поверхности

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r} = (\rho - \rho_0) g h$$
$$h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{r_0 (\rho - \rho_0) g}$$



капиллярное поднятие жидкости между пластинами

Так как радиус кривизны z мениска связан с расстоянием d между пластинами соотношением $d = 2 r \cos \Theta$, то высота капиллярного поднятия жидкости между пластинами равна кривизны поверхности

$$h = 2\sigma \cos \Theta / d (\rho - \rho_0)g$$

Полученная формула аналогична формуле Жюрена, только вместо радиуса капилляра учитывается расстояние между пластинами d .

Сила притяжения между пластинами, поверхность которых, смоченная жидкостью, равна s , определяется уравнением:

$$f = \Delta p s = (2 \sigma s \cos \theta / d)$$

Если пластины имеют размеры 10 X 10 см, то сила притяжения между ними достигает 1500 Н. Такую силу надо приложить (перпендикулярно поверхности пластин), чтобы оторвать их друг от друга.

Если угол смачивания будет больше 90° , то возникает сила, расталкивающая пластины. Сила расталкивания определяется тем же уравнением

Капиллярные явления проявляются на границе трех фаз: твердое тело — жидкость — газ (вторая жидкость), т. е. должен существовать мениск жидкости.

Например, если пластины или частицы полностью находятся в жидкости, то в такой системе капиллярные явления не возникают, но если из системы удалить жидкость настолько, чтобы появилась поверхность раздела твердое тело — газ, то пластины или частицы начнут притягиваться (при $\theta < 90^\circ$) или отталкиваться (при $\theta > 90^\circ$).

Капиллярным явлением объясняется, например, формуемость речного песка после его смачивания, комкование порошков при сушке и т. д. Гидрофобизация поверхности приводит к обратному результату.

Уравнение Кельвина (Томсона)

$$\ln(p/p_s) = \pm 2 \sigma V_m / RTr$$

p и p_s — давление насыщенного пара над искривленной и ровной (с бесконечно большим радиусом кривизны) поверхностью соответственно.

При положительной кривизне (например, для сферической капли) давление насыщенного пара над искривленной поверхностью (над каплей) будет тем больше, чем больше кривизна, т. е. меньше радиус капли. При отрицательной кривизне, имеющей место в капиллярах при смачивании, получается обратная зависимость: давление насыщенного пара над искривленной поверхностью уменьшается с увеличением кривизны (с уменьшением радиуса кривизны).

Уравнение Кельвина (Томсона)

$$\ln(p/p_s) = \pm 2 \sigma V_m / RT$$

Таким образом, если жидкость смачивает капилляр, то конденсация паров в капилляре происходит при меньшем давлении, чем на ровной поверхности. Именно поэтому уравнение Кельвина часто называют *уравнением капиллярной конденсации*. Как следует из этого уравнения, давление насыщенного пара над каплями зависит не только от их размера, но также от поверхностного натяжения и мольного объема жидкости:

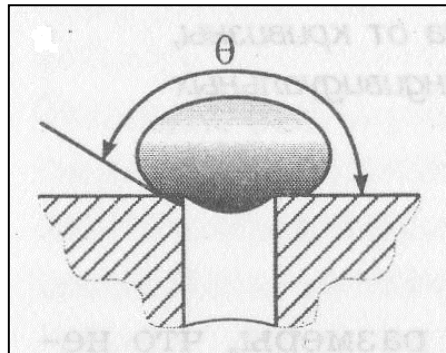
Давление насыщенного пара над каплями некоторых жидкостей. Радиус капли 10 нм, T=298 К			
Жидкость	σ , мДж/м ²	V_m , см ³ /моль	p/p_s
Ртуть	473,50	14,72	1,735
Вода	71,95	17,94	1,108
Тетрахлорид углерода	25,02	96,53	1,216

Ртутная порометрия в модели индивидуальных пор

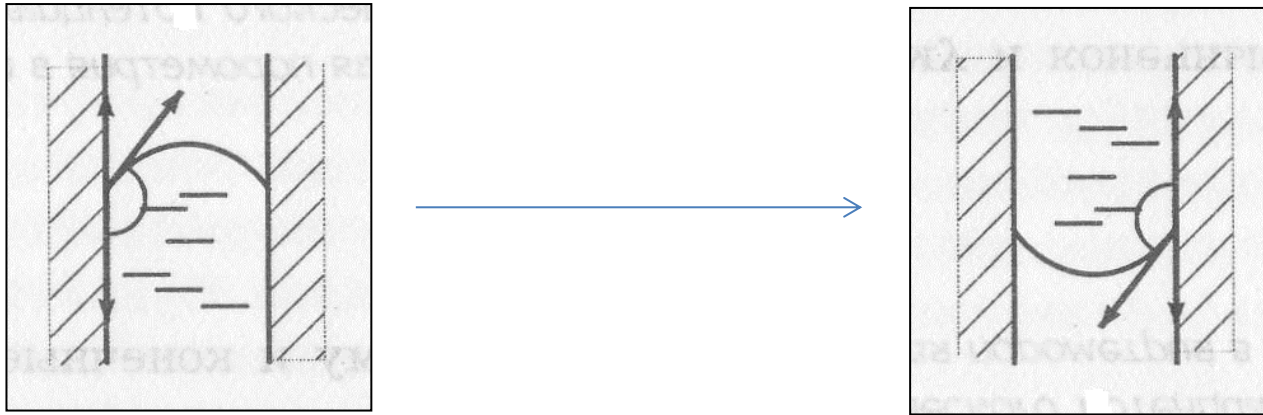
- метод анализа пористой структуры катализаторов, адсорбентов и других пористых материалов.

Ртуть не смачивает большинство материалов, образуя при контакте с ними выпуклые мениски с контактным углом смачивания, обычно близким 140° , поэтому для введения ртути в капилляр радиуса R необходимо приложить избыточное давление ΔP , определяемое законом Лапласа:

$$P_{ж} - P_{п} = 2 \sigma_{пж} / r = C \sigma$$



для введения ртути в капилляр радиуса **R** необходимо приложить избыточное давление ΔP



Уравнение Лапласа:

$$\Delta P = P_{\text{Hg}} - P_g = \sigma_{\text{Hg}} / (1/r_1 + 1/r_2) = 2 \sigma_{\text{Hg}} \cos\theta / R ,$$

где $r_1 = r_2 = R / \cos\theta$

Учитывая, что для большинства оксидных систем значения контакт-ого угла смачивания ртутью $\theta \approx 140^\circ$, можно записать более удобное уравнение:

$$R_k = 2 \sigma \cos\theta / \Delta P \approx 726 / \Delta P$$

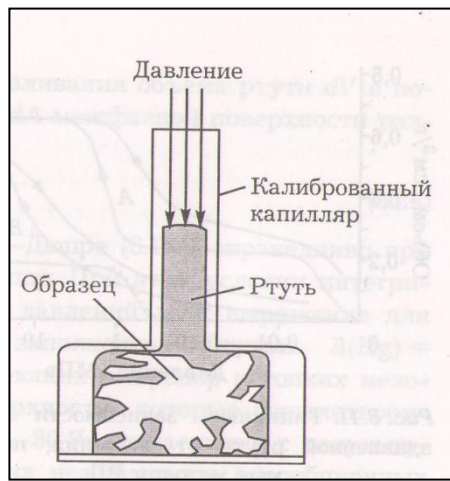
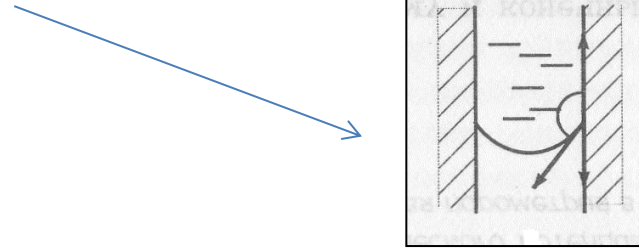


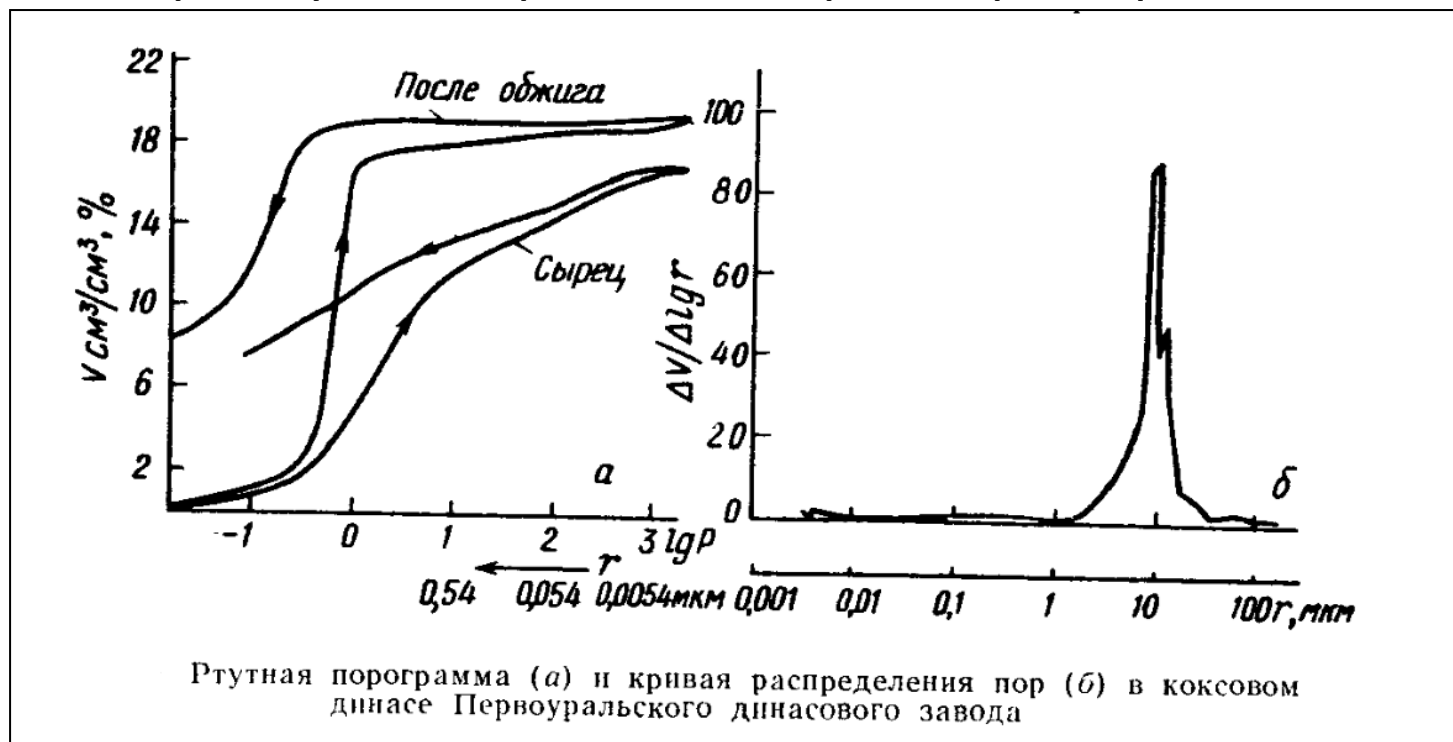
Схема дилатометра
(ртутного пенетрометра)



В начальный момент времени после введения ртути в предварительно вакуумированный сосуд давление определяется образующимся столбом ртути.

Например, при высоте столба ртути 20 мм начальное давление равно $20/760 = 0.026$ атм, при этом заполняются только капилляры с радиусами не менее 0.28 мм. Но если далее постепенно увеличивать давление в ртути, то начнут заполняться капилляры все меньших размеров, и, например, при давлении 200 МПа заполняются все капилляры с радиусами более 3.6 нм, при 400 МПа- с радиусами более 1.8 нм и т.д.

Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в капилляры убывает, и если этот уровень измерять достаточно точно, то в результате описанного эксперимента можно построить график зависимости объема **вдавленной ртути** от давления, по давлению рассчитать радиусы заполняемых капилляров и в результате построить **порограмму** - график распределения объемов по радиусам пор - капилляров. Пример:



Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в капилляры убывает, и если этот уровень измерять достаточно точно, то в результате описанного эксперимента можно построить график зависимости объема **вдавленной ртути** от давления, по давлению рассчитать радиусы заполняемых капилляров и в результате построить **порограмму** - график распределения объемов по радиусам пор - капилляров. Пример:

