

Лекция 6. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

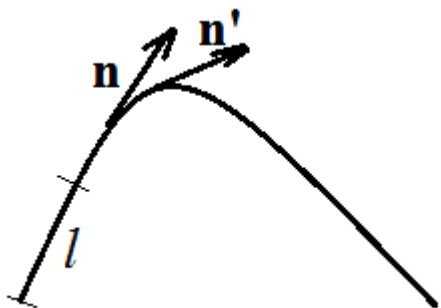
Капиллярное давление

Мы говорили, что давления в контактирующих фазах, разделенных плоской поверхностью, *одинаковы* (механическое равновесие). Для поверхностей, разделенных *искривленной* поверхностью, *это уже не так*.



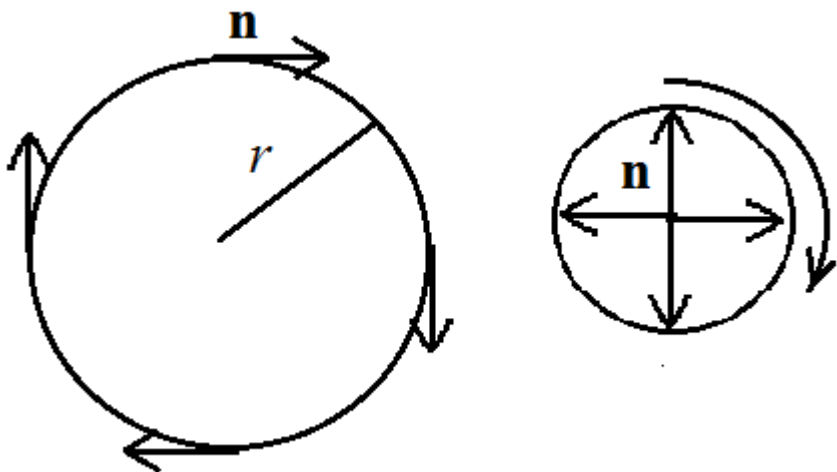
О кривизне поверхности

Сначала рассмотрим кривизну линии



Она вводится через вектор $\mathbf{K} = \frac{d\mathbf{n}}{dl}$, где l – длина, отсчитываемая от вдоль линии, \mathbf{n} – единичный вектор, направленный по касательной в данной точке. \mathbf{K} указывает и направление кривизны. Это вектор кривизны. Обычно говорят о модуле этого вектора и этот модуль называют кривизной линии. Кривизне приписывают и знак. Для выпуклой кривой кривизна *положительна*, для вогнутой – *отрицательна*.

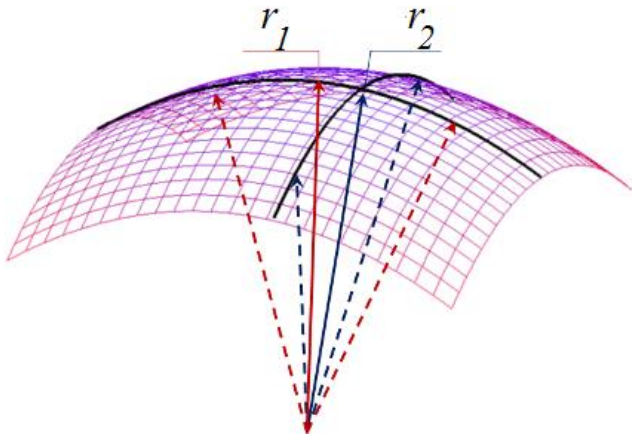
Для окружности, радиусом r имеем. Длина окружности $2\pi r$. При проходе всей окружности \mathbf{n} изменяется на величину $2\pi|\mathbf{n}| = 2\pi$. Отсюда кривизна равна $1/r$.



Если мы имеем дело с поверхностью, тогда она уже характеризуется не вектором, а тензором кривизны. Нам понадобится средняя кривизна.

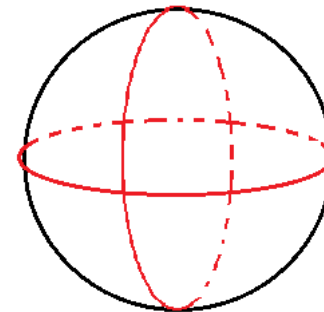
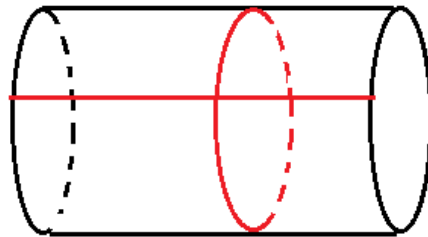
В математике доказывается, что в *любой точке поверхности* можно провести *локально перпендикулярные линии* так, что у одной линии вектор кривизны будет *минимальным*, а у другой – *максимальным* по отношению к линиям с другой ориентацией. Соответствующие величины называют *главными кривизнами*. И, соответственно, есть *два главных радиуса кривизны* поверхности r_1, r_2 . Средняя кривизна определяется как

$$\kappa = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (1)$$

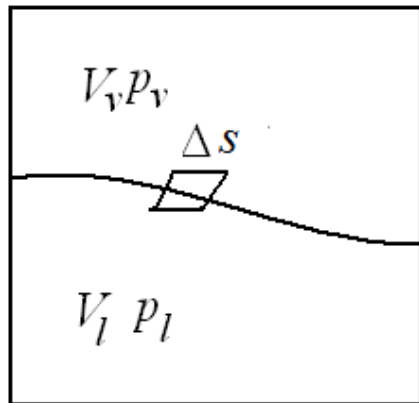


У сферы $r_1 = r_2 = r$ - радиусу сферы. У

цилиндра $r_1 = r$ - радиусу цилиндра, $r_2 = \infty$.



Условия механического равновесия в случае наличия поверхности раздела фаз произвольной кривизны



Пусть имеется система постоянного объема, в которой газовая и жидкая фаза разделены поверхностью произвольной кривизны. Температуру и число молекул в системе будем считать постоянными. Энергия Гельмгольца в этом случае – минимальна. Ее изменение в данном случае дается соотношением

$$d\mathcal{F} = -p_l dV_l + \sigma ds - p_v dV_v, \quad (2)$$

Пусть ΔS - малый участок поверхности, характеризующийся главными радиусами кривизны r_1 и r_2 при неизменных давлениях. Переместим малый участок ΔS на расстояние δx . При таком перемещении в силу постоянства объема $V = V_l + V_v = const$ системы имеем $\delta V_l = -\delta V_v = \Delta s \delta x$.

Условие равновесия (минимум свободной энергии) имеет вид

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{F} &= -p_l\delta V_l - p_v\delta V_v + \sigma\delta\Delta s = 0, \\ (p_l - p_v)\Delta s\delta x &= \sigma\delta\Delta s.\end{aligned}\tag{3}$$

Легко показать, что (смотри ниже)

$$\delta\Delta s = \Delta s\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\delta x.\tag{4}$$

С учетом написанных равенств получаем

$$p_l - p_v = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right).\tag{5}$$

Это закон Лапласа. Величину $\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = p_\sigma$ называют капиллярным давлением.

В случае сферической межфазной поверхности радиуса r закон Лапласа имеет вид

$$p_l - p_v = \frac{2\sigma}{r}. \quad (6)$$

Для капель воды размером 1 мкм капиллярное давление равно 1.5 атм, а для капель размером 10 нм – 150 атмосфер (давление в 1 атм создает столб воды высотой ≈ 10 м).

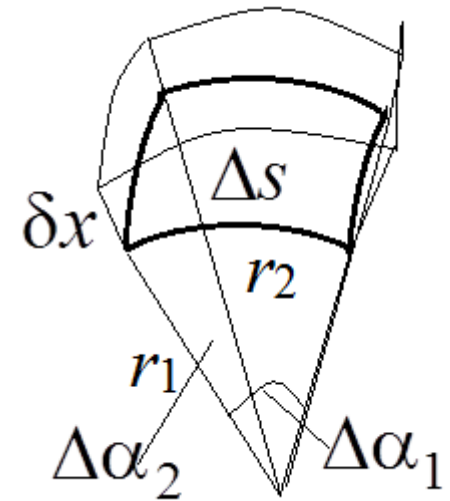
Доказательство равенства (4).

$$\Delta s = r_1 \Delta \alpha_1 \times r_2 \Delta \alpha_2,$$

$$\delta \Delta s = (r_1 + \delta x) \Delta \alpha_1 \times (r_2 + \delta x) \Delta \alpha_2 - r_1 \Delta \alpha_1 \times r_2 \Delta \alpha_2 \approx$$

$$\delta x \Delta \alpha_1 \times r_2 \Delta \alpha_2 + r_1 \Delta \alpha_1 \times \delta x \Delta \alpha_2 = \delta x \Delta \alpha_1 \frac{r_1}{r_1} \times r_2 \Delta \alpha_2 +$$

$$r_1 \Delta \alpha_1 \times \frac{r_2}{r_2} \delta x \Delta \alpha_2 = \delta x \Delta s \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$



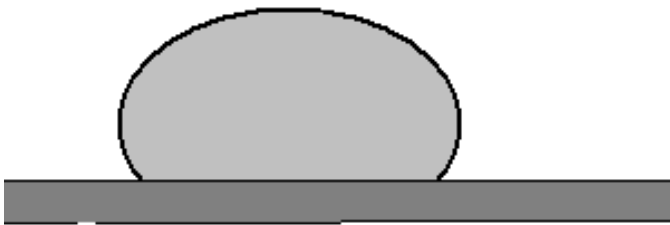
Для малых капель и пузырьков форма близка к сферической и сохраняется в поле тяжести за счет капиллярного давления. *Условие сохранения сферической формы* выглядит так

$$p_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r} \gg r(\rho_l - \rho_v)g \quad (7)$$

или

$$r^2 \ll a^2 = 2\sigma / (\rho_l - \rho_v)g \quad (8)$$
$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{(\rho_l - \rho_v)g}}$$

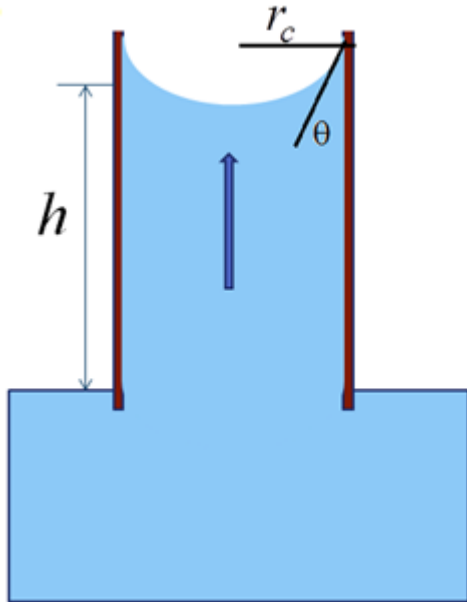
Величина a называется *капиллярной постоянной*.



Форма капли в поле сил тяжести

Капиллярное поднятие жидкости

Рассмотрим поведение жидкости в тонком капилляре, опущенном в жидкость. Жидкость стремится сформировать мениск с равновесным краевым углом. В области мениска создается пониженное давление за счет искривления межфазной поверхности, радиус кривизны этой поверхности при заданном краевом угле θ равен $r_c / \cos \theta$, где r_c - радиус капилляра.



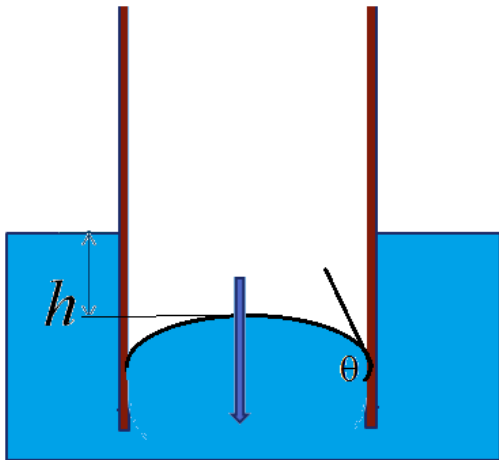
В соответствии с формулой Лапласа можно считать, что на мениске существует перепад давления

$$\Delta p_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_c}. \quad (9)$$

Поднятие будет продолжаться, пока капиллярное давление не уравновесится давлением столбика жидкости, равным

$p_h = h(\rho_l - \rho_v)g$, где h - длина столбика жидкости, g - ускорение свободного падения, ρ_l, ρ_v - плотности жидкости газовой фазы. Из равенства капиллярного и гидростатического давлений находим высоту столбика жидкости в капилляре (*формула Жюрена*):

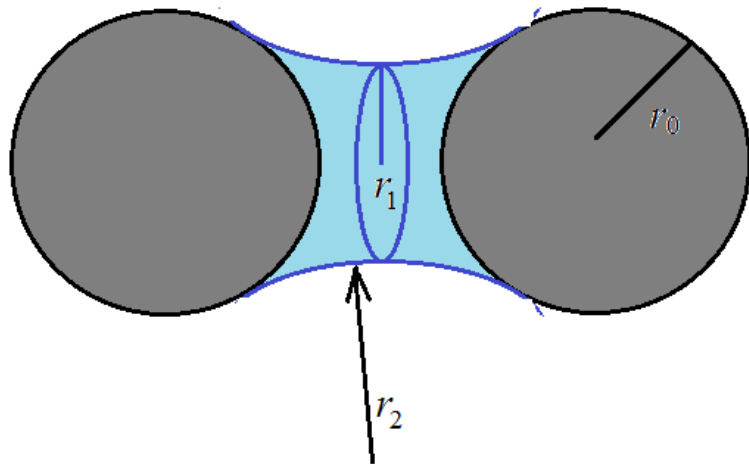
$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_c (\rho_l - \rho_v) g}. \quad (10)$$



В случае гидрофобного капилляра будет опускание жидкости. Глубина опускания определяется той же формулой Жюрена.

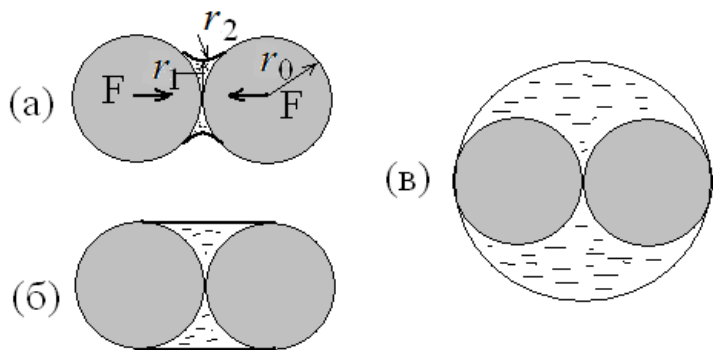
Ртутная порометрия.

Стягивание частиц капиллярными силами. Капиллярные силы проявляются при стягивании частиц радиусом r_0 за счет формирования «манжеты». Манжета представляет собой поверхность вращения и имеет два радиуса кривизны. Видно, что кривизны имеют разный знак. Припишем формально знаки радиусам



кривизны: пусть $r_1 > 0$, а $r_2 < 0$. В пренебрежении действием сил гравитации, полная кривизна (капиллярное давление) должна быть постоянной

$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \text{const}. \quad (11)$$



В предположении полного смачивания капиллярная сила, которую нужно преодолеть, чтобы частицы начали отрываться, складывается из силы, вызванной капиллярным давлением

$$F_1 = -\pi r_1^2 \sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (12)$$

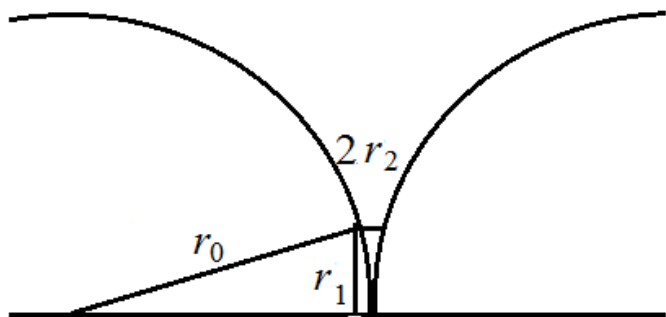
и силы F_2 , обусловленной поверхностным натяжением и действующей в вертикальной плоскости симметрии,

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma. \quad (13)$$

Таким образом, полная сила равна

$$F = F_1 + F_2 = \pi r_1 \sigma \left(1 + \frac{r_1}{r_2} \right). \quad (14)$$

Значение F зависит от количества воды в мениске.



При очень малом количестве воды (исчезающий мениск, $r_2 = r_0 - \sqrt{r_0^2 - r_1^2}$, $r_2 \approx \frac{1}{2} r_1^2 / r_0$)

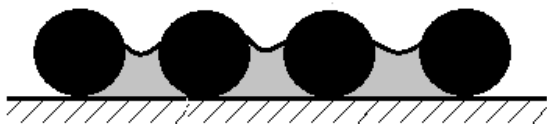
сила максимальна

$$F = 2\pi r_0 \sigma . \quad (15)$$

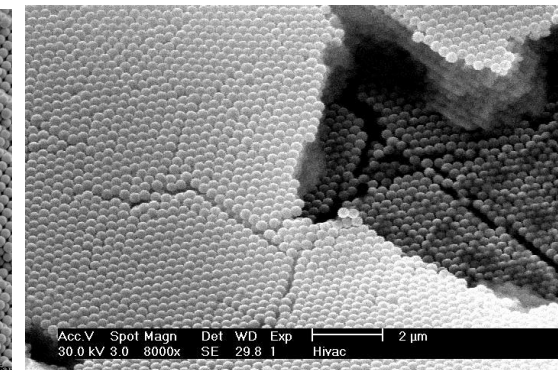
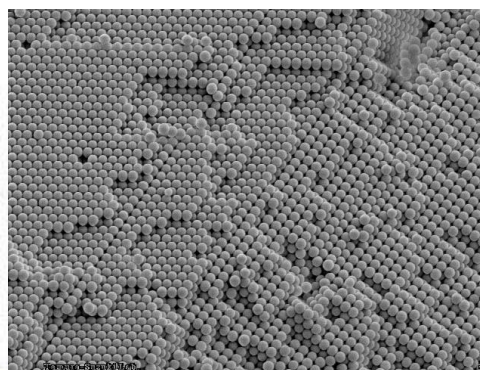
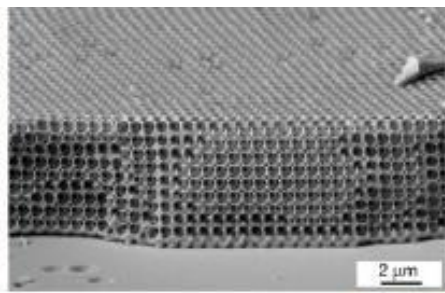
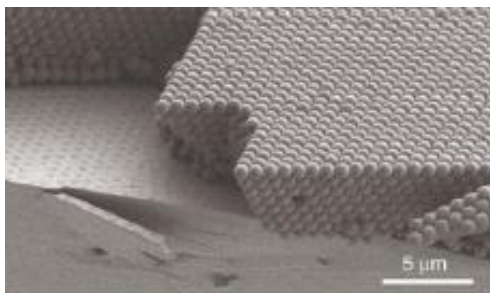
При цилиндрическом мениске (рис. (б))

$$F = \pi r_0 \sigma . \quad (16)$$

Стягивающая сила исчезает, когда образуется капля, радиус которой равен диаметру частиц или $r_1 = r_2 = 2r_0$ (рис. (в)).



Коллоидные кристаллы



Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара и растворимость веществ

Как мы показали выше, давления в сосуществующих фазах, разделенных искривленной поверхностью, различаются. Это говорит о том, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью должно зависеть от радиуса кривизны межфазной поверхности.

Используем условие равенства химических потенциалов молекул в жидкой и паровой фазах для двух состояний, когда жидкость и пар разделены плоской и сферической поверхностями. В первом случае имеем

$$\mu_l(p_{l0}, T) = \mu_v(p_{v0}, T), \quad (17)$$

где p_{l0}, p_{v0} соответственно давление в жидкости и паре, разделенных плоской поверхностью, для которых имеет место равенство $p_{l0} = p_{v0}$. Во втором случае выполняется аналогичное соотношение

$$\mu_l(p_{l1}, T) = \mu_v(p_{v1}, T), \quad (18)$$

где давления уже связаны уравнением Лапласа $p_{l1} = p_{v1} + \frac{2\sigma}{r}$, где r - средний радиус кривизны поверхности. Вычитая из равенства (18) равенство (17), имеем

$$\mu_l(p_{l1}, T) - \mu_l(p_{l0}, T) = \mu_v(p_{v1}, T) - \mu_v(p_{v0}, T). \quad (19)$$

Разность $\delta p_l = p_{l1} - p_{l0}$ можно считать малой. Это позволяет разложить по ней левую часть равенства (19), что дает

$$V_{ml} \delta p_l = \mu_v(p_{v1}, T) - \mu_v(p_{v0}, T), \quad (20)$$

где V_{ml} - молярный объем жидкости. Изменение давления δp_l , как нетрудно видеть, определяется уравнением Лапласа

$$\delta p_l = \frac{2\sigma}{r}. \quad (21)$$

Для пара, считающегося идеальным газом, изменение химического потенциала равно

$$\mu_v(p_{v1}, T) - \mu_v(p_{v0}, T) = RT \ln(p_{v1} / p_{v0}). \quad (22)$$

Использование этого соотношения в равенстве (20) с учетом выражения (21) дает

$$\ln(p_{v1} / p_{v0}) = \frac{2\sigma V_{ml}}{rRT} \quad \text{или} \quad p_{v1} = p_{v0} \exp\left(\frac{2\sigma V_{ml}}{rRT}\right). \quad (23)$$

Это уравнение Кельвина-Томсона для капли.

В случае пузырьков в жидкости $p_{v1} = p_{v0} \exp\left(-\frac{2\sigma V_{ml}}{rRT}\right)$. (24)

В табл. приведены несколько значений отношений давления пара для капель разных веществ размером 10 нм.

Жидкость	Ртуть	Вода	Четыреххлористый углерод
p_{v1} / p_{v0}	1,735	1,108	1,216
	$\sigma = 465$ мН/м	$\sigma = 72$ мН/м	$\sigma = 27$ мН/м

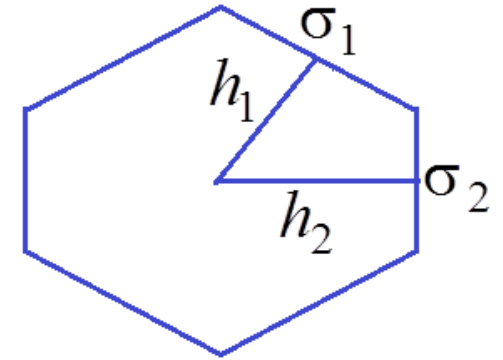
Соотношение, аналогичное (23), может быть получено и для зависимости растворимости $c(r)$ вещества капель или кристалликов от их размера (*уравнение Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда*):

$$c(r) = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_{mc}}{rRT}\right), \quad (24)$$

где c_0 - растворимость макроскопической фазы, V_{mc} - молярный объем конденсированной фазы (жидкости, кристалла).

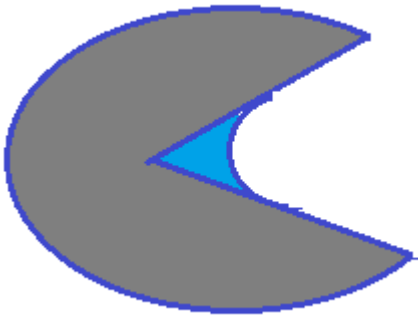
Для кристаллов следует использовать *правило Кюи-Вульфа*

$$\sigma_i / h_i = \text{const.} \quad (25)$$

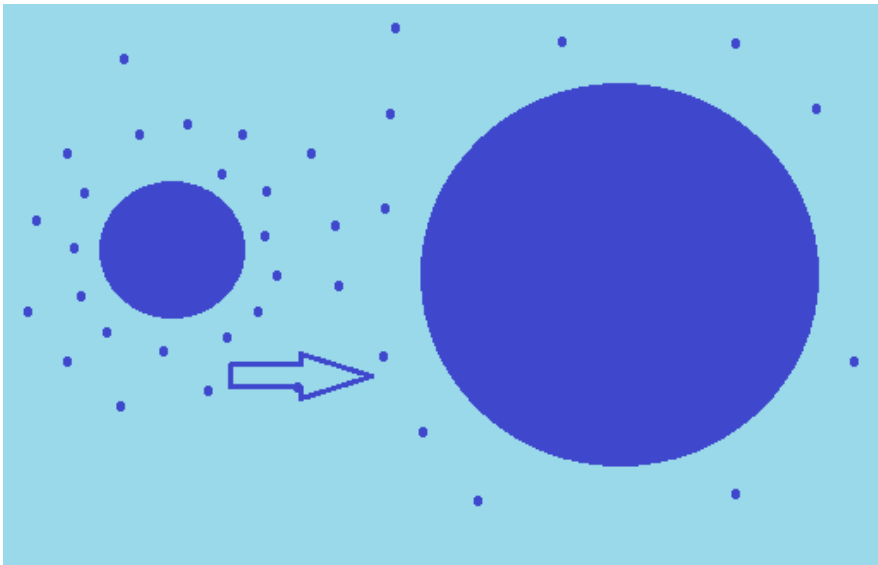


Эффекты, связанные с кривизной межфазной поверхности

Капиллярная конденсация



Изотермическая перегонка



Методы измерения поверхностного натяжения жидкостей

Статические методы

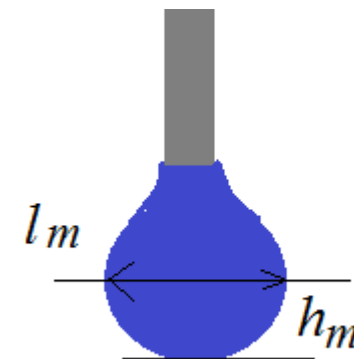
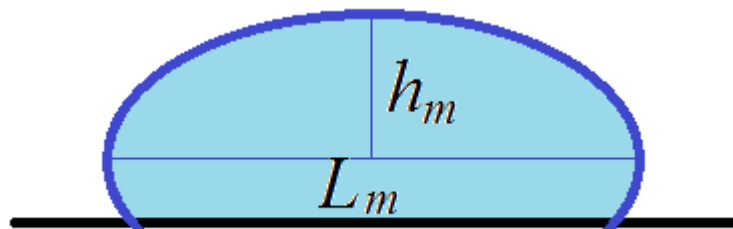
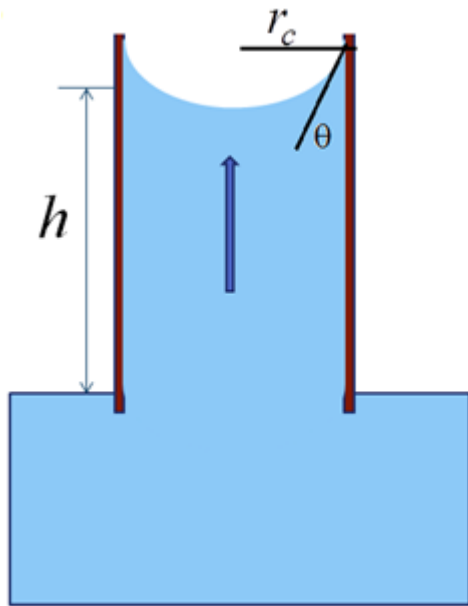
Метод капиллярного поднятия. Тонкие капилляры. Хорошо смачивающая жидкость ($\theta = 0$).

При точных измерениях учитывают объем жидкости над мениском ($r_c \pi r_c^2 - \frac{2}{3} \pi r_c^3$); Отклонение формы мениска от сферической (точно рассчитывают профиль мениска).

Точность – десятые и сотые мН\м.

Метод формы капли или пузырька в поле тяжести (*сидящей капли, висящей капли*). Требуется интегрирование уравнения Лапласа. Находят максимальную ширину капли и расстояние от вершины до максимального сечения. Сопоставляют расчет с экспериментом, находят

σ .



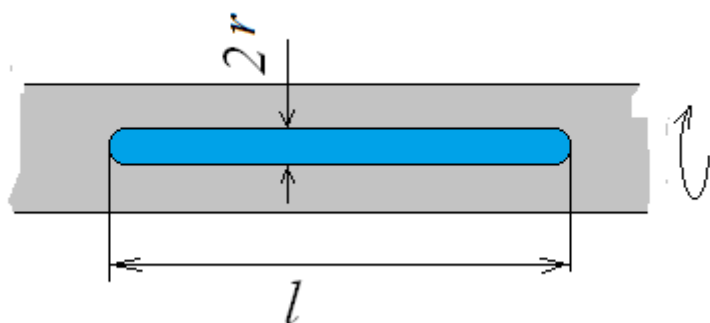
Метод вращающейся капли

Позволяет измерять *очень низкие значения межфазного натяжения* на границе двух несмешивающихся жидкостей. В первом приближении (аппроксимируя столбик цилиндром)

$$\sigma = \frac{\omega^2 (\rho_1 - \rho_2) r^3}{4}, \quad (26)$$

где ω - угловая скорость вращения капилляра,

ρ_1, ρ_2 - плотности жидкостей.

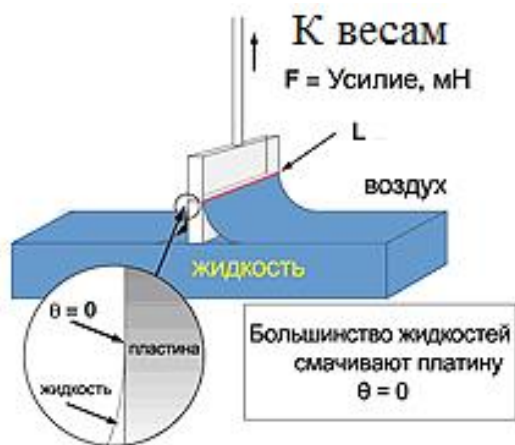


Метод уравнивания пластинки (метод Вильгельми)

Хорошо смачиваемая пластинка на коромысле весов.

$$\sigma = \frac{F}{2L}, \quad (27)$$

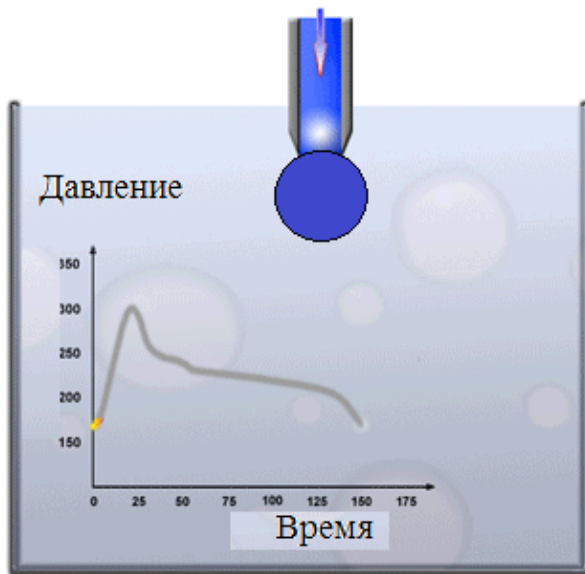
где L – ширина пластинки.



Полустатические методы

Основаны на достижении некоторого равновесного состояния, которое является неустойчивым. Определяются условия, при которых система теряет свою устойчивость.

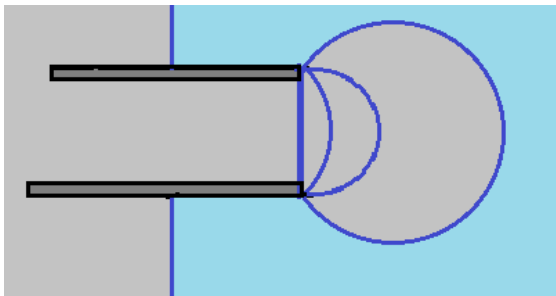
Метод наибольшего давления



Пузырек выдавливается из капилляра радиусом r_c . Радиус пузырька сначала уменьшается (давление растет) при $r = r_c$ давление $p_\sigma = 2\sigma / r$ достигает максимума.

В дальнейшем повышении давления система становится неустойчивой. При малом превышении $p_\sigma > 2\sigma / r$, пузырек быстро разрастается, что приводит к резкому падению давления.

падению давления.

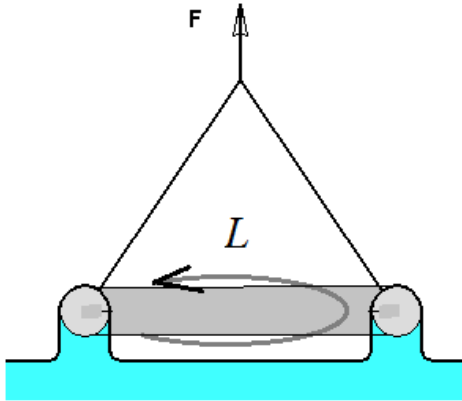


$$\sigma = \frac{1}{2} p_{\max} r_c. \quad (28)$$

Метод отрыва кольца (метод Дю-Нуи)

Тонкое кольцо, хорошо смачивающая жидкость ($\theta = 0$).

$$F = 2L\sigma = 4\pi r_r \sigma. \quad (29)$$

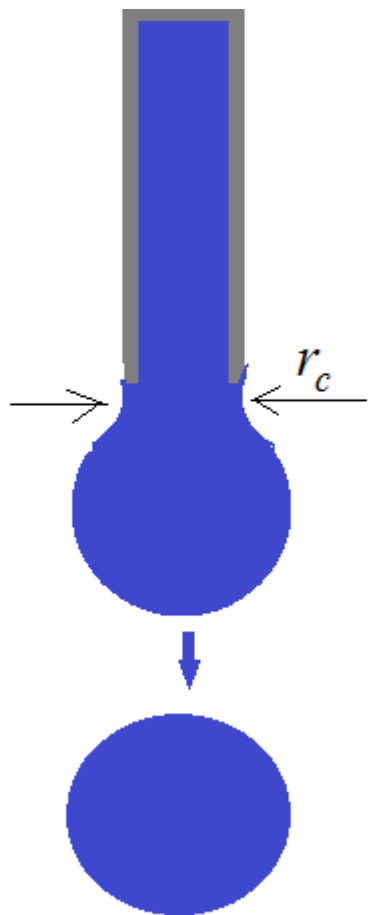


Возможно отклонение направления капиллярных сил от вертикали. Для учета проводят расчет путем интегрирования уравнения Лапласа

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r_r} k_r \quad (30)$$

k_r - находят с помощью таблиц.

Практически не применяют для систем жидкость/жидкость из-за трудности реализации условия $\theta = 0$.



Сталагмометрический метод

Определяется вес отрывающейся капли (взвешивается большое их число. Вес отрывающейся капли в первом приближении равен

$$P = 2\pi r_c \sigma. \quad (31)$$

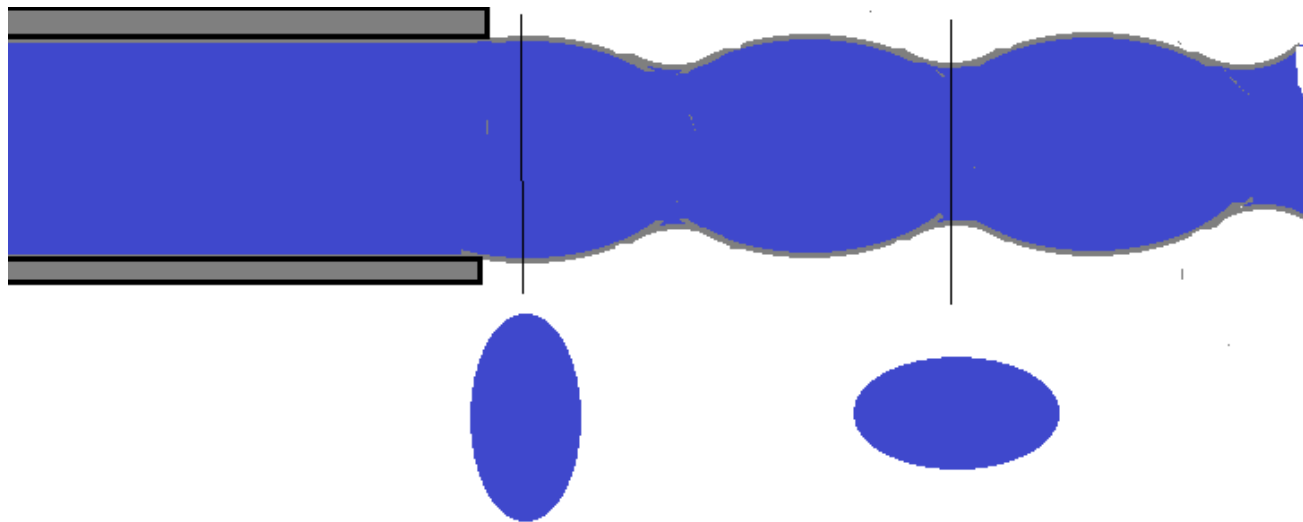
Вводят поправки на массу отрывающейся капли (есть таблицы поправочных коэффициентов).

$$P = 2\pi r_c \sigma / k_s. \quad (32)$$

Метод широко используется на практике: удобен в обращении.

Динамические методы

Метод колеблющейся струи разработан на основе теории, созданной Рэлеем, Н.Бором и Сатерлендом. Создают эллиптическое отверстие, через которое вытекает жидкость. Форма струи является периодической, что связано с действием капиллярных сил и инерции. Определяют период колебаний и длину волны. По специальным формулам рассчитывают поверхностное натяжение.



Сопоставление с данными статических методов позволяет делать вывод о скорости установления равновесной структуры поверхностных слоев, кинетике адсорбции и т.д.

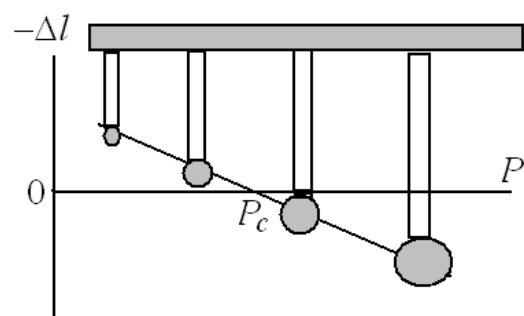
Поверхностная энергия твердых тел определяется с некоторыми трудностями.

Метод нулевой ползучести

Тонкая полоска фольги шириной d нагружается грузами разного веса (рис.).

Образцы термостатируются при температуре несколько ниже температуры плавления.

Измеряется изменение длины образцов Δl . Происходит либо удлинение, либо сжатие



фольги под действием сил поверхностного натяжения.

Обычно наблюдается линейная зависимость удлинения от

приложенного веса. Точка пересечения кривой зависимости

$\Delta l(P)$ с осью абсцисс (нулевая ползучесть) отвечает

равенству внешних сил и сил поверхностного натяжения.

$$P = d\sigma. \quad (33)$$

Двойка отсутствует, вследствие учета деформации образца при нагружении в условиях постоянства объема.

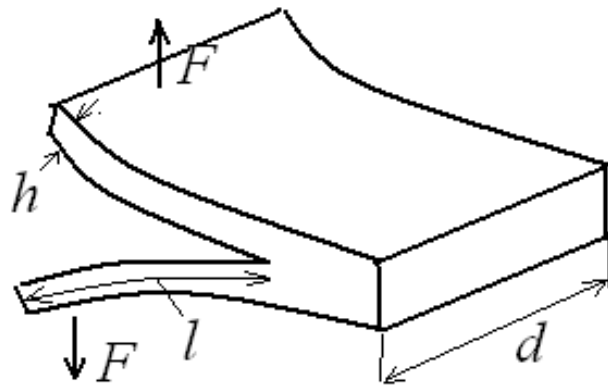
Значения поверхностной энергии твердых тел, определенные различными методами

(НП – метод нулевой ползучести, РК – раскалывания кристалла)

Вещество	T, °C	σ , мДж/м ²	Метод
Ag	909	1140	НП
Au	1040	1350	НП
Co	1350	1970	НП
Cu	900	1750	НП
Ni	1343	1820	НП
Zn	380	830	НП
Zn (пл.0001)	-195	410	РК
Нафталин	20	60	РК
Слюда	20	480	РК

Метод расщепления

Предложен Обреимовым. Используется в случае хрупких тел, которые расщепляются по плоскости спайности. Измеряется сила, необходимая для развития заранее образованной трещины.



$$\sigma = \frac{6(F_c l)^2}{Ed^2 h^3}, \quad (34)$$

где F_c – сила, l – длина трещины, E – модуль Юнга, d – ширина пластины, h – толщина пластины.

Метод повышенной растворимости

Для определения поверхностной энергии используют также зависимость растворимости от размера частиц с привлечением уравнения Томсона-Кельвина. Основной недостаток – повышение растворимости может быть связано с образованием дефектов при измельчении материала.