# Лекція №9 Поверхневий натяг

**100** До теперішнього моменту ми нехтували впливом поверхні на термодинаміку речовин. Між тим, очевидно, що такий вплив може бути суттєвим при маленьких розмірах об’єкту, маленьких хочу б в одному напрямку. До таких об’єктів слід віднести, наприклад, порошки, тонкі плівки, капіляри тощо, де енергії поверхні та енергія об'єму одного порядку EΣ≈EV або значно більше ніж в звичайних тілах. Про те, що вплив поверхні на поведінку цих об’єктів істотний, свідчать дослідні дані. Відомо, що порошки мають розвинуту поверхню, що робить їх надзвичайно активними. Особливо дрібнодисперсні порошки можуть бути вибухонебезпечні навіть якщо в об’ємному стані речовина не становить ніякої небезпеки (Ti, Al, Zn). Явище капілярного підняття примушує воду підніматися по стовбурам дерев, сформованих із найтонших капілярів, зі швидкістю 60 м/год. Це ж явище широко використовується у порошковій металургії, дозволяючи спікати суміші порошків різних речовин за температури значно нижче температури плавлення кожної з компонент. Ключову роль сили поверхневого натягу мають також при фазових перетвореннях.

Фізична причина виникнення сил поверхневого натягу полягає в тому, що збільшення поверхні, що обмежує систему, вимагає виконання роботи, оскільки для виникнення поверхні частина молекул з об’єму має вийти на поверхню, долаючи сили молекулярного тяжіння. З хорошою степеню точності можна вважати, що ця робота пропорційна площі, на яку збільшилась поверхня, оскільки вона, в свою чергу, пропорційна кількості частинок що утворюють поверхню. Тоді елементарна робота системи по утворені поверхні буде:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

де σ − нова введена узагальнена сила, що відповідає узагальненій координаті Σ **−** площі. Величина ця має бути додана у вираз для диференціалів термодинамічних потенціалів, кожен раз коли слід враховувати сили поверхневого натягу. В окремому випадку для вільної енергії Гельмгольца:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Звідки, за визначенням слідує, що робота, необхідна для ізотермічного збільшення поверхні на одиницю площі при постійному об’ємі системи, називається поверхневим натягом:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Вимога сталості об’єму є обов’язковою, оскільки виключає інші джерела роботи. Саме робота сил поверхневого натягу визначає рівноважну форму системи при сталості її об’єму. Таким чином визначається  кулевидна форма малих крапель рідини, округла форма капель жиру в борщі, огранка  монокристалів що виростають із розплаву.

**101**. Походження назви поверхневого натягу пов’язано зі способом його визначення. Тут ідеться про принциповий спосіб, оскільки на практиці використовуються інші. Робота, яку необхідно виконати для переміщення легко ковзаючої планки довжиною a на відстані dх, становить **F  dx**. Тут **F** − сила, котру слід прикласти до планки, що утримується плівкою, натягнуту на рамку. З іншого боку, за визначенням ця робота дорівнює σаdx**.** Прирівнюючи ці величини отримаємо що:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Тобто механічний сенс σ− це сила віднесена до одиниці довжини поверхні. Характеристичні значення сил поверхневого натягу ~10-2 Дж/м2**.**

**102**. Значення внутрішньої поверхневої енергії, тобто внутрішньої енергії віднесеної до одиниці площі, знайдемо із співвідношення Гібса-Гемгольца

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Де похідна береться, згідно (100.2) при сталих V та **Σ** . Але згідно визначенню, вільна енергія віднесена до одиниці площі є σ. Звідки:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Де UΣ – шукана величина

|  |  |
| --- | --- |
| = | (3) |

Якщо плівка розшириться ізотермічно, то їй слід передати тепло, що дорівнює за першим законом термодинаміки:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

де ΔΣ − дорівнює приросту площі. Звідси з врахуванням (3):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Величина q – питома теплота, яку слід передати поверхні для збільшення її на одиницю площі при постійній температурі. Ця величина додатна, оскільки похідна ∂σ/∂T від’ємна, як слідує з дослідних даних. Дійсно, в критичній точці, де різниця між рідиною та газом зникає, σ, очевидно, взагалі має дорівнювати нулю.

**103**. Незважаючи на малість, сили поверхневого натягу здатні створювати значні тиски. В цьому легко переконатися, якщо пригадати, що всередині мильної бульбашки тиск більший, ніж ззовні. Так ситуація трапляється завжди, якщо існує викривлена поверхня між двома фазами або речовинами. Умова термодинамічної рівноваги передбачає рівність температур  систем, що знаходяться в контакті та їх хімічних потенціалів:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Тиски ж, як ми переконалися, можуть бути різні. Тоді при постійних Т та V мінімум вільної енергії Гельмгольца відповідає умові:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Вираз (2) означає, що будь-які варіації об’єму однієї із підсистем системи супроводжуються такими змінами поверхні, що в цілому F лишається мінімальною. Оскільки  V=V1+V2**,** то dV1=–dV2, то різниця тисків в двох фазах (речовинах) дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

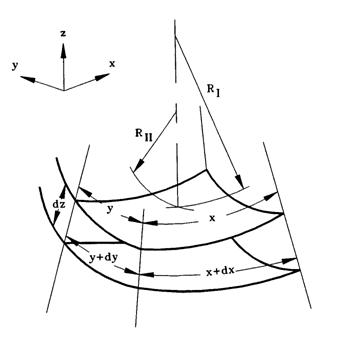




p1

p2

Елементарний приріст об’єму складає dV=RIθI·RIIθII·dR. При цьому приріст площі дорівнює:

­­

До виведення формули Лапласа

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Звідси отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

де RI, RII – локальні кривизни поверхні. Звідси:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Різниця тисків Δp, зумовлена кривизною поверхні, отримала назву Лапласового тиску. Зокрема, для краплі сферичної форми радіусу R, що межує з повітрям:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

**104.** Перш ніж перейти до розгляду капілярних явищ, розглянемо явище змочування. Вперше цю проблему поставили і дослідили Юнг та Лаплас в 1803-1804 роках. Розглянемо три фази що знаходяться в контакті один з одним. Наприклад це можуть бути три рідкі речовини, або два рідких і одно газоподібне. Умова механічної рівноваги між трьома фазами (або середовищами) полягає рівності нулю рівнодіючої сили, прикладеної до лінії трьох-фазного контакту (ЛТК), що проходить через точку О. В цю рівнодіючу входять сили поверхневого натягу, діючої вздовж границі розділу , сили ваги рідини і сила гідростатичного тиску. Останні набагато меньше дії сил поверхневого натягу,тому умови рівноваги для краплі малого розміру набувають вигляду:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Розписуючи покомпонентно векторне рівняння отримаємо два скалярних рівняння:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Звідки отримаємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Із того що |cosθ|<1 слідує що рівновага можлива, якщо σ13<σ23+σ12. В цьому випадку крапля поводиться подібно до краплі жиру в тарілці супу. В протилежному випадку рівновага між трьома середовищами неможлива і середовище 2 займає проміжне положення між 1 та 3: на поверхні 1 утворюється тонка плівка. В окремому випадку, коли середовище 3 є твердим вимірюючи кут змочування, можна визначити коефіцієнти поверхневого натягу. Тоді із (2) достатньо тільки першого рівняння – звідки знаходимо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Якщо кут змочування дорівнює нулю говорять про повну змочуваність (наприклад вода-скло), якщо 180о, то про повну незмочуваність (наприклад ртуть-пластмаса). Якщо справа йдеться про змочуваність певної поверхні водою, то в першому випадку говорять про гідрофільність поверхні, а в другому про гідрофобність. Можливі звичайно і проміжні варіанти, як наприклад для води та тефлону  θ=120о. На практиці має місце гістерезис змочування. Якщо капля натікає на поверхню, то говорять про θнатікання, якщо витікає, то θвитікання**.** Як правило θнатікання > θвитікання**.** Причини гістерезис різноманітні, до кінця незрозумілі, але однозначно залежать від шорсткості поверхні, її гетерогенності, механічних властивостей (деформаційний гістерезис ), характеру взаємодії рідини із поверхнею (аутофобність).

**105**. Як показує досвід більшість рідин зазнає підняття в капілярах. Розрахуємося висоту підняття h в капілярі радіуса a. Якщо капіляр достатньо малий, то меніск можна вважати сферичним. Тоді, якщо θ це кут змочування, то радіус кривизни дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Оскільки, тиск в рідині менше ніж ззовні на величину лапласового тиску, рідина в капілярах піднімається. Надлишковий тиск компенсується силою тяжіння (вагою стовпа рідини). Тоді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

де p1 – атмосферний тиск, а р2 – тиск рідини на рівні меніска. Порівнюючи (2) з (103.6) і використовуючи (1) знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Очевидно із формули, що при незмочуваності, рідина буде опускатися. Формула (105.3) отримала назву формули Журена.

