

Часть V. Растворы, гетерогенные системы, поверхности.

Глава 20. Растворы. Идеальные растворы (2). Растворы газов в жидкостях, закон Генри (3). Давление паров над раствором, закон Рауля (4). Осмос и осмотическое давление (5). Значение осмоса для живых организмов (7). Кипение растворов (8). Замерзание растворов (9). Коллигативность и взаимосвязь свойств растворов (10). Химический потенциал раствора (12). Термодинамика кипения и замерзания растворов (13).

Глава 21. Гетерогенные системы, самоорганизация биомолекул. Взвеси и коллоидные растворы (16). Адсорбция (17). Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе (19). Гидрофобный эффект и самоорганизация амфифильных молекул в водном окружении (20).

Глава 22. Поверхностные явления. Поверхностное натяжение (22). Краевой угол (23). Капиллярные силы (24). Формула Лапласа (26). Давление пара над искривленной поверхностью, капиллярная конденсация (28).

Глава 20. Растворы

20.1. Идеальные растворы

Растворами называют однородные смеси двух или нескольких веществ, в которых смешивание осуществляется на молекулярном уровне. В этом отношении растворы отличаются от механических смесей, в которых перемешаны не молекулы, а макроскопические частицы вещества. Но растворы не являются и просто физическими смесями молекул. По некоторым признакам растворы приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается уменьшение объема. Растворение обычно сопровождается выделением или поглощением теплоты. При смешении, к примеру, поваренной соли NaCl со снегом образующийся раствор сильно охлаждается. От химических соединений растворы отличаются однако тем, что относительные количества веществ в растворах могут меняться в более или менее широких пределах (в химические соединения вещества входят в строго определенных пропорциях).

Если одного вещества в растворе больше, чем других, то оно называется растворителем, а прочие вещества – растворенными веществами. Растворы называются слабыми или разбавленными, когда доля молекул растворенных веществ мала. Концентрации растворенных веществ в растворе могут измеряться разными способами. В газе концентрации определялись как число молекул в единице объема. Для растворов также иногда используется такое определение; для i -го компонента в растворе тогда концентрация есть величина, равная

$$n_i = \frac{N_i}{V}.$$

Чаще однако концентрации в растворах измеряются в мольных долях:

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}, \quad (20.1)$$

где v_i - число молей i -го компонента в растворе, либо в выраженном в процентах отношении массы растворенного вещества m_i к общей массе раствора:

$$\chi_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100\% \quad (20.2)$$

Также концентрации могут определяться как число молей i -го компонента в 1 литре раствора (молярная концентрация):

$$c_i = \frac{v_i}{V},$$

где в данном случае V есть объем раствора в литрах. Причем индексом 1 принято обозначать величины, относящиеся к растворителю, а индексами 2, 3 и т.д. – величины, относящиеся к растворенным веществам.

Раствор называется идеальным, если взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя близки или одинаковы. Это условие выполняется обычно только приближенно, однако оно служит хорошей основой для количественного рассмотрения многих свойств растворов. Образование идеального раствора не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом.

Для идеального раствора жидкостей друг в друге его объем равен сумме объемов его компонентов,

$$V = \sum_i V_i, \quad (20.3)$$

а его внутренняя энергия есть простая сумма энергий отдельных компонентов:

$$U = \sum_i U_i \quad (20.4)$$

Некоторые реальные растворы действительно обладают такими свойствами, например, метиловый спирт в этиловом спирте, бензол в толуоле. По некоторым признакам идеальными растворами могут считаться и любые слабые растворы.

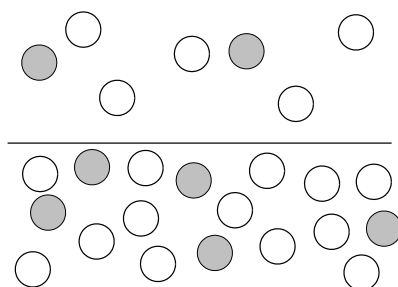


Рис. 20.1.

20.2. Растворы газов в жидкостях, закон Генри

Пусть имеется раствор газа в жидкости. В равновесии имеет место баланс между молекулами газа, переходящими в раствор, и молекулами, возвращающимися обратно в газовую фазу (рис. 20.1, молекулы газа обозначены серым цветом). Число молекул, переходящих в раствор, пропорционально числу ударов молекул о поверхность, т. е. давлению газа. Для слабых растворов верно также то, что число возвращающихся в газовую фазу молекул пропорционально концентрации растворенного газа. (Для концентрированных растворов это утверждение может быть неверным из-за взаимодействия между молекулами самого газа в растворителе). Если над поверхностью жидкости находится смесь разных газов, то все сказанное верно для каждого газа по отдельности, если иметь в виду парциальное давление каждого газа. Это очевидное из общих соображений утверждение составляет содержание так называемого закона Генри:

«при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором»:

$$c_i = k_i p_i, \quad (20.5)$$

где p_i – парциальное давление газа над раствором, k_i – константа пропорциональности (константа Генри). Константа Генри зависит от природы газа и растворителя, а также от температуры.

20.3. Давление паров над раствором, закон Рауля

Раствор, помещенный в замкнутый сосуд, будет находиться в равновесии с парами всех его компонентов. Пар в условиях равновесия, как мы знаем, называется насыщенным. В отличие от предыдущего случая компоненты раствора могут быть не обязательно газами – могут быть и жидкостями и нелетучими твердыми телами (нелетучесть означает, что наличием пара можно пренебречь). Как говорилось выше, идеальным считается такой раствор, в котором взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества между собой и между молекулами растворителя между собой близки или одинаковы. Тогда можно ожидать, что испаряться с поверхности жидкости все компоненты раствора будут одинаково. Если в растворе находятся несколько растворенных компонентов с мольной долей x_i каждого, для давления насыщенного пара i -го компонента p_i (парциальное давление пара) тогда должно быть справедливо соотношение

$$p_i = x_i p_i^0, \quad (20.6)$$

где p_i^0 – давление пара над чистым i -м компонентом. (Для случая нелетучего вещества $p_i = p_i^0 = 0$.) Это соотношение (20.6) называется законом Рауля. Он хорошо подтверждается на эксперименте для случая близких по строению молекул (таких как бензол и толуол, например, – см. рис. 20.2). Для других растворов соотношение (20.6) является лишь некоторым приближением.

На самом деле данное выше условие идеальности раствора является несколько неопределенным, так как неясно, как рассматривать взаимодействия между молекулами, обладающими разной геометрической формой и разным распределением зарядов в каждой из молекул. Можно заменить это условие более конкретным утверждением: будем называть раствор идеальным, если испарение компонентов и их обратное поглощение поверхностью раствора происходят одинаково и независимо друг от друга. Математическим выражением этого утверждения и является закон Рауля (20.6), который таким образом сам по себе является определением идеальности раствора.

Для суммарного давления насыщенных паров имеем:

$$p = \sum_i x_i p_i^0.$$

Отметим, что давление паров растворителя над раствором согласно соотношению (20.6) уменьшается по сравнению со случаем чистого растворителя.

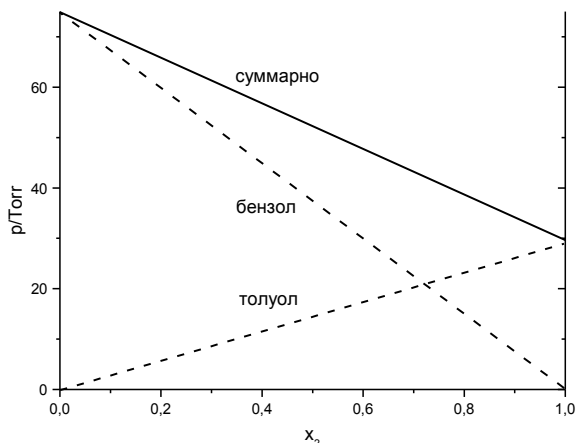


Рис. 20.2. Давление насыщенного пара над поверхностью смеси бензол-толуол при нормальных условиях..

В частности, если раствор состоит из двух компонентов – растворителя и нелетучего растворенного вещества (например, раствор сахара в воде), тогда из (20.6) следует, что давление насыщенного пара растворителя понижается при повышении концентрации растворенного вещества x_2 :

$$p_1 = (1 - x_2) p_1^0$$

Это соотношение имеет наглядную графическую иллюстрацию. На рис. 20.3 видно, что нелетучие молекулы занимают часть поверхности раствора и препятствуют таким образом испаряться молекулам растворителя.

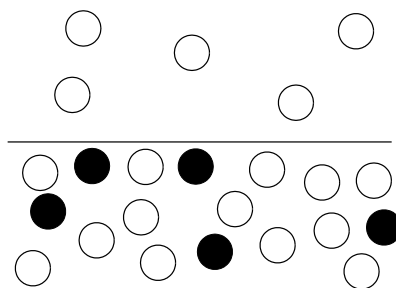


Рис. 20.3.

Примечательно, что в законе Рауля (20.6) никак не проявляется специфика химических или физических свойств молекул компонент растворов, все сводится только к их мольным долям. Такая особенность является одним из проявлений так называемой коллигативности свойств растворов. О других примерах проявления таких свойств пойдет речь ниже.

20.4. Осмос и осмотическое давление

Существуют полупроницаемые пористые перегородки, которые в растворах проницаемы для молекул одного вещества и непроницаемы для другого. В живой природе полупроницаемыми являются мембраны и оболочки клеток. Полупроницаемые

перегородки также могут быть изготовлены искусственно из полимерных и других материалов, они используются как таковые в ряде отраслей промышленности. Наличие полупроницаемых перегородок приводит к явлению в растворах, называемому осмосом.

Для наблюдения осмоса в лабораторных условиях возможны два типа опытов, которые показаны на рис. 20.4. На рис. 20.4а чистый растворитель и раствор разделены на два отсека с полупроницаемой перегородкой и каждый отсек находится под действием подвижного поршня, создающего давление. Оказывается, что для поддержания равновесия в системе давление на раствор должно быть на некоторую величину π больше давления на чистый растворитель. Для опыта, показанного на рис. 20.4б (здесь растворитель и раствор также разделены полупроницаемой перегородкой), внешнее давление одинаково, но при этом происходит повышение уровня раствора на величину

$$h = \pi / \rho_{p-p} g, \quad (20.7)$$

где ρ_{p-p} – плотность раствора, π – давление; причем это давление такое же, что и в опыте на рис. 20.4а. Это давление называется осмотическим давлением.

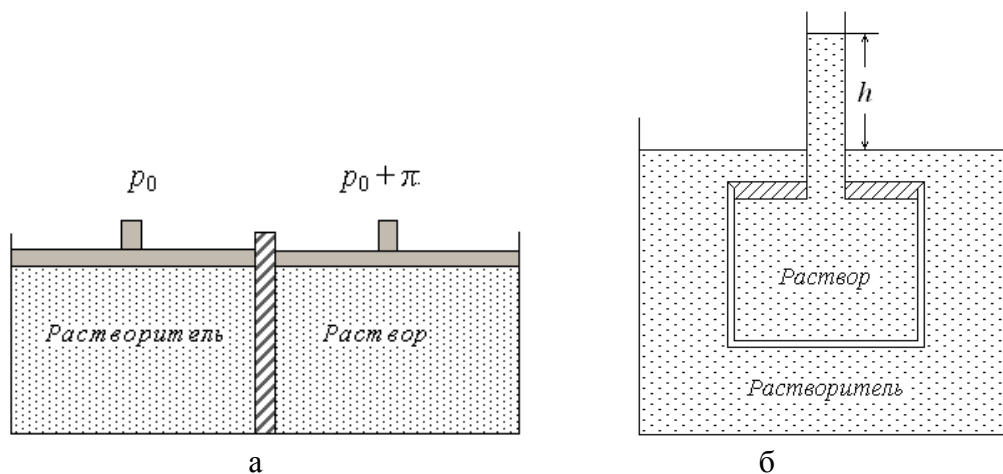


Рис. 20.4.

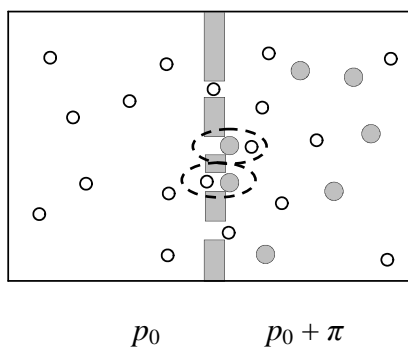


Рис. 20.5.

Молекулярная картина явления поясняется схематически на рис. 20.5. Здесь показан сосуд, в котором растворитель и раствор отделены один от другого полупроницаемой перегородкой, через которую могут проходить молекулы растворителя (изображены пустыми кружками), но не могут проходить молекулы растворенного вещества (более крупные серые кружки). Условием равновесия здесь является равенство потоков через

перегородку молекул растворителя. Так как для молекул растворителя в растворе справа при прохождении через поры может возникать препятствие в виде молекул растворенного вещества (ср. две ситуации, отмеченные на рис. 20.5 овалами), поток со стороны чистого растворителя слева при прочих равных условиях будет больше. Компенсация этого избыточного потока может быть достигнута, только если давление в растворе будет больше, чем в растворителе (потоки в жидкости определяются разностью давлений). Появившаяся разница давлений в отсеках сосуда с чистым растворителем и раствором и есть осмотическое давление.

Чтобы найти его величину, можно рассуждать следующим образом. Так как растворенные вещества в формировании равновесия потока молекул растворителя не участвуют, то их давление в растворе как бы вычитается из общего давления. Тогда избыточное давление чистого растворителя в равновесии должно быть равно давлению, создаваемому молекулами растворенного вещества – это избыточное давление компенсирует «потерю» давления из-за присутствия растворенного вещества. Последнее можно определить, пользуясь аналогией с идеальным газом. Действительно, так как относительное число молекул растворенного вещества мало и они поэтому окружены в основном молекулами растворителя, то между собой они не взаимодействуют. При этом они движутся подобно молекулам газа хаотически. В этих условиях можно ожидать, что растворенное вещество оказывает давление на стенки сосуда подобно идеальному газу:

$$\pi = \nu_2 \frac{RT}{V} \quad (20.8)$$

где ν_2 – количество молей растворенного вещества (если в растворе присутствуют вещества разного типа, тогда это их суммарное количество). Формула (20.8) подтверждается на опыте, и носит название закона Вант-Гоффа.

Эта формула справедлива и для растворов электролитов, если учитывать ионы обоих знаков и нейтральные молекулы растворенного вещества. Для примера укажем, что осмотическое давление для морской воды равно 2,7 атм.

Формулу (20.8) с учетом (20.1) и того, что $\frac{V}{\nu_1 + \nu_2} = \tilde{V}$, где \tilde{V} – мольный объем раствора, можно использовать также в виде

$$\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}}. \quad (20.9)$$

В промышленности часто используется эффект так называемого обратного осмоса: создание потока растворителя (обычно воды) из раствора в чистый растворитель путем приложения внешнего давления на раствор – см. схему на рис. 20.4а. При этом внешнее давление должно быть больше осмотического. Обратный осмос используется для обессоливания морской воды, для очистки питьевой воды и для многих других целей.

20.5. Значение осмоса для живых организмов

Как уже говорилось, перегородки, ограничивающие содержимое растительных и животных клеток, являются полупроницаемыми – проницаемыми для воды и

непроницаемыми для растворенных в ней веществ. В живых организмах таковыми могут быть соли, биологические сахара, аминокислоты и др. Омывающие клетки жидкости, такие как кровь и лимфа в организмах человека и животных, соки в растениях, осуществляют обмен веществ. Кровь состоит из жидкой составляющей – плазмы крови и клеток крови (эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов).

В зависимости от содержания растворенных веществ в окружающей биологические клетки среде эта среда может быть изотонической (осмотическое давление в среде равно осмотическому давлению в клетке), гипертонической (осмотическое давление в среде больше) и гипотонической (осмотическое давление в среде меньше). Как показано на рис. 20.6, при этом в первом случае потоки воды в клетку и из нее сравниваются, во втором клетка сморщивается из-за обезвоживания, в третьем – разбухает из-за притока избыточной воды.



Рис. 20.6

При обезвоживании организмов межклеточная среда становится гипертонической, что приводит к коллапсу клеток. Этот эффект для растений в условиях отсутствия влаги можно наблюдать визуально как их увядание. С другой стороны, при недостатке соли в организме межклеточная среда становится гипотонической, что может привести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок).

Осмотическое давление в клетках растений достигает величины 5 – 20 атм. Благодаря явлению осмоса вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев. Из-за осмоса при помещении семян в воду или влажную почву происходит их набухание и с последующим разрывом оболочки, что является естественным этапом при их превращении в растение. Внутри растительных клеток благодаря осмосу развивается так называемое тургорное давление. Это давление приводит к тому, что ограничивающая клетку ее мембрана прижимается к твердой клеточной оболочке, этим достигается конструктивная прочность и внешний вид растения.

Знание закономерностей осмоса используется в медицине. Осмотическое давление в крови человека – 7.6 – 7.9 атм. При внутривенном введении лекарств используется так называемый физиологический раствор – это раствор, изотонический клеткам крови. Обычно это 0,9 % раствор NaCl в воде. Явление осмоса используется при лечении заболеваний кожи с помощью солевых компрессов и так далее.

20.6. Кипение растворов

Кипение жидкости происходит, когда давление ее насыщенного пара сравнивается с давлением окружающей атмосферы. Из закона Рауля тогда должно следовать, что

температура кипения раствора должна быть выше температуры кипения чистого растворителя – так как над раствором давление насыщенного пара растворителя при этой температуре оказывается ниже атмосферного давления.

Для слабого раствора рассмотрим вопрос о повышении температуры кипения количественно. Обозначим за T_0 температуру кипения чистого растворителя, за p_0 – величину атмосферного давления, за p_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором при температуре T_0 . Из закона Рауля (20.6), так как $x_1 = 1 - x_2$, получаем, что

$$p_1 = (1 - x_2)p_1^0 .$$

А так как $p_1^0 = p_0$, то отсюда получаем

$$p_0 - p_1 = x_2 p_0$$

Для того, чтобы кипение произошло, необходимо повышение температуры до некоторого значения T'_0 , при котором давление паров повысилось бы от p_1 до атмосферного давления p_0 . Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса для перехода жидкость-пар (18.12), следует, что

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{p_0 - p_1}{T'_0 - T_0} \approx \frac{\lambda_{23} p_0}{RT_0^2} ,$$

где λ_{23} - теплота испарения (жидкая фаза 2 переходит в газообразную фазу 3); так как речь здесь идет о малых изменениях температуры и давления, то производная здесь заменена отношением величин изменений давления и температуры. Отсюда

$$T'_0 - T_0 \approx \frac{(p_0 - p_1)RT_0^2}{\lambda_{23} p_0} \approx x_2 \frac{RT_0^2}{\lambda_{23}} . \quad (20.10)$$

Видно, что температура кипения раствора действительно повышается, и что это повышение пропорционально концентрации растворенного вещества. Коэффициент при концентрации называется эбулеоскопической постоянной.

20.7. Замерзание растворов

В растворах взаимодействие между молекулами растворителя ослаблено, поэтому растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Количественно описать эффект понижения температуры замерзания можно в рамках модели, основанной на явлении осмоса. Как уже говорилось выше, осмотическое давление как бы вычитается из общего давления в растворителе, и это уменьшение давления можно как раз связать с уменьшением взаимодействия между молекулами. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (18.11) для процесса замерзания раствора представим в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_{\text{тв.мело}} - \tilde{V}_{\text{ж-ть}})},$$

где λ_{12} - положительная теплота, поглощаемая раствором в обратном процессе плавления (при замерзании теплота перехода отрицательная, $\lambda_{21} = -\lambda_{12}$). В соответствии с предлагаемой моделью производную $\frac{dp}{dT}$ здесь заменим на отношение $\frac{-\pi}{T'_m - T_m}$, где T'_m и T_m - температуры плавления соответственно раствора и чистого растворителя, а осмотическое давление π определяется (20.9). Далее, будем считать, что растворенное вещество не образует твердого раствора с растворителем, то есть растворитель замерзает в виде отдельной фазы. Тогда объем замерзшего раствора $\tilde{V}_{\text{тв.мело}}$ в уравнении Клапейрона-Клаузиуса принимаем равным нулю, и в итоге записываем это уравнение как

$$\frac{-\pi}{T'_m - T_m} \approx \frac{\lambda_{12}}{T_m \tilde{V}_{\text{ж-ть}}}. \quad (20.11)$$

С учетом (20.9) отсюда получаем искомую величину уменьшения температуры:

$$T'_m - T_m = -\pi \frac{T_m \tilde{V}_{\text{ж-ть}}}{\lambda_{12}} = -x_2 \frac{RT_m^2}{\lambda_{12}}, \quad (20.12)$$

то есть температура замерзания действительно понижается.

Данная формула опять-таки применима только для слабых растворов. Из нее видно, что понижение температуры замерзания пропорционально концентрации. Коэффициент пропорциональности называется криоскопической постоянной.

Оказывается, что при растворении, например, поваренной соли NaCl в воде можно добиться снижения температуры замерзания до -21°C . С помощью $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно добиться понижения до -55°C .

20.8. Коллигативность и взаимосвязь свойств растворов

Уже говорилось, что давление насыщенных паров компонентов раствора зависит только от их мольной концентрации и не зависит от конкретного типа вещества, и что эта особенность относится к числу так называемых коллигативных свойств растворов. Осмотическое давление, согласно формулам (20.8) и (20.9), также не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа молекул. Согласно (20.10), повышение точки кипения раствора зависит только от мольной доли растворенного вещества, но опять не зависит от его природы. Такая же закономерность имеет место для понижения температуры замерзания – см. (20.12). Это все также примеры коллигативных свойств растворов.

С молекулярно-кинетической точки зрения коллигативные свойства являются следствием того, что в разбавленных растворах движение молекул растворенных веществ в некоторых отношениях аналогично движению молекул в идеальном газе – здесь также отсутствует взаимодействие между этими молекулами и движение так же хаотично. Для

идеального же газа давление на стенки не зависит от типа молекул, а определяется только концентрацией молекул.

Коллигативными свойствами растворов пользуются для определения молекулярного веса растворенного вещества. Достоинством здесь является возможность таких измерений для веществ, которые не могут быть получены в газообразном состоянии – например белков и полимеров (то есть нельзя использовать, например, методы масс-спектрометрии).

Как мы видели, в разбавленных растворах повышение температуры кипения можно связать с законом Рауля о давлении насыщенных паров, а понижение температуры замерзания – с осмотическим давлением. Покажем, что взаимосвязанными являются также закон Рауля и формула Вант-Гоффа для величины осмотического давления. Выведем с этой целью закон Рауля, считая известным закон Вант-Гоффа.

Рассмотрим опыт, показанный на рис. 20.4б. Будем считать, что в растворе присутствуют только два вещества – растворитель и растворенное вещество в молярной концентрации x_1 и x_2 соответственно ($x_1 + x_2 = 1$), причем раствор разбавленный ($x_2 \ll 1$). Осмотическое давление здесь является причиной подъема раствора в трубке на высоту h , которая определяется из условия

$$\rho_{p-p}gh = \pi, \quad (20.13)$$

где π – величина осмотического давления раствора, ρ_{p-p} – плотность раствора, g – ускорение силы тяжести. Давление пара растворителя на высоте h с одной стороны, должно равняться давлению насыщенного пара над сосудом с чистым растворителем p_1^0 за вычетом величины $\rho_{nap}gh$ давления столба газа высоты h , с другой же стороны, оно должно равняться давлению p_1 пара над раствором в трубке:

$$p_1^0 - \rho_{nap}gh = p_1.$$

Изменением ρ_{nap} с высотой здесь пренебрегается. Подставляя в эту формулу величину h , определяемую формулой (20.13), с последующей заменой π на $x_2 \frac{RT}{\tilde{V}}$ (см. (20.9)), получаем

$$p_1^0 - p_1 = \frac{\rho_{nap}}{\rho_{p-p}} \pi = x_2 \frac{\rho_{nap}}{\rho_{p-p}} \frac{RT}{\tilde{V}_{p-p}}. \quad (20.14)$$

Так как $\rho_{nap} = \frac{\mu_1 n_{nap}}{N_A}$ (в единицах г/см³), где μ_1 – молекулярная масса растворителя (г/моль), n_{nap} – плотность молекул пара (1/см³), N_A – число Авогадро (1/моль), то с использованием уравнения состояния в виде $p = \frac{n_{nap}}{N_A} RT$, в пренебрежении изменения

ρ_{nap} с высотой, имеем $\rho_{nap} = \mu_1 \frac{p_1^0}{RT}$. С другой стороны при $x_2 \ll 1$ имеем $\rho_{p-p} \approx \frac{\mu_1}{\tilde{V}_{p-p}}$.

Тогда

$$\frac{\rho_{nap}}{\rho_{p-p}} = \frac{p_1^0 \tilde{V}_{p-p}}{RT},$$

и (20.14) в пренебрежении членами второго порядка малости по x_2 переписывается тогда как

$$p_1^0 - p_1 \cong p_1^0 x_2.$$

Или

$$p_1 \cong p_1^0 x_1,$$

что и является законом Рауля (20.6). Отметим, что в окончательный ответ ускорение не вошло ни ускорение силы тяжести, ни высота подъема столба жидкости.

Таким образом, для слабых растворов закон Рауля для давления насыщенного пара растворителя выводится из формулы Вант-Гоффа для осмотического давления, обусловленного присутствием растворенного вещества. Аналогичное рассуждение можно провести и в обратном порядке: из закона Рауля вывести закон Вант-Гоффа. То есть эти законы взаимосвязаны.

20.9. Химический потенциал раствора.

Будем считать, что раствор является идеальным а насыщенные пары растворителя над раствором являются идеальным газом. Для химического потенциала пара как функции давления при постоянной температуре согласно (19.5) имеем:

$$\mu_i(\text{пар}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{P_i}{P_0}. \quad (20.15)$$

Здесь имеется в виду, что в растворе может быть несколько летучих компонентов разного типа. В равновесии химические потенциалы компонентов i -го вещества в паре, $\mu_i(\text{пар})$, и в растворе, $\mu_i(\text{р-р})$, должны быть равны по условию фазового равновесия (18.8). Тогда для i -го компонента раствора:

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (20.16)$$

Используем теперь закон Рауля (20.6):

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{P_i^0}{P_0} + kT \ln x_i \quad (20.17)$$

Выделим зависящее только от температуры слагаемое в правой части, обозначив его как

$$\mu_i^* \equiv \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{P_i^0}{P_0}.$$

Тогда

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (20.18)$$

Это выражение справедливо и для нелетучих компонентов.

Данное выражение определяет химический потенциал раствора в зависимости от его концентрации при фиксированных температуре и давлении. Это выражение так же, как

и (20.6), может быть использовано для альтернативного определения понятия идеального раствора.

Влияние на химический потенциал изменения давления в системе на небольшую величину Δp можно учитывать добавлением члена первого порядка малости:

$$\mu_i(p - p) = \mu_i^* + RT \ln x_i + \left(\frac{\partial \mu_i(p - p)}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

Так как из (18.6) следует, что $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \tilde{V}_i$, где \tilde{V}_i – мольный объем i -го компонента, то получаем

$$\mu_i(p - p) = \mu_i^* + RT \ln x_i + \tilde{V}_i \Delta p \quad (20.19)$$

С помощью (20.19) можно получить выражение для осмотического давления. Действительно, рассмотрим равновесие между раствором и чистым растворителем, которые находятся в контакте через полупроницаемую мембрану, как это показано на рис. 20.4а. В условиях равновесия должны быть равны химические потенциалы для растворителя в обеих частях сосуда. В растворе химический потенциал растворителя определяется выражением (20.19), в котором $i = 1$. В чистом же растворителе в том же выражении $x_1 = 1$, $\Delta p = 0$, поэтому химический потенциал просто равен μ_1^* . Условие равенства химических потенциалов раствора и растворителя:

$$\mu_1^* = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \tilde{V}_1 \Delta p$$

Тогда

$$RT \ln x_1 + \tilde{V}_1 \Delta p = 0.$$

Так как $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$, то отсюда сразу получаем, что

$$\Delta p = x_2 RT / \tilde{V}_1.$$

Эта формула совпадает с (20.9) с учетом того, что для разбавленного раствора $\tilde{V} \approx \tilde{V}_1$.

20.10. Термодинамика кипения и замерзания растворов.

Формулу (20.9) для повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем можно получить также с использованием химического потенциала (20.15). В равновесии химический потенциал растворителя должен быть равен химическому потенциалу насыщенного пара (20.12). Так как при кипении давление $p_1 = p_0$ ($= 1$ атм), из сравнения этих двух формул имеем

$$RT \ln x_1 = \mu_1^0(\text{газ}) - \mu_1^* \equiv \Delta \mu_1$$

(используем индекс 1 для растворителя!). Или

$$\ln x_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} \quad (20.20)$$

Это выражение продифференцируем по T при постоянном давлении p . При этом вспомним уравнение Гиббса–Гельмгольца (13.14): $H = G - T(\partial G/\partial T)_p$, которое надо поделить на T^2 и затем переписать как

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p.$$

Теперь вместо H и G в этом уравнении используем их изменения ΔH и ΔG и поделим обе его части а число молей ν . Так как $\Delta G/\nu = \Delta\mu_1$, $\Delta H/\nu = \Delta\tilde{H} = \lambda_{23}$, то получаем

$$\left(\frac{\Delta\mu_1}{RT} \right) = - \frac{\lambda_{23}}{RT^2}$$

и результат дифференцирования выражения (20.20) выглядит как

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = - \frac{\lambda_{23}}{RT^2} \quad (20.21)$$

Так как $x_1 = 1 - x_2$, и для слабых растворов $x_2 \ll 1$, то $\ln x_1 \approx -x_2$. Изменение температуры $\Delta T = T' - T_0$ мало, а x_2 при переходе от чистого растворителя к раствору меняется от 0 до x_2 (то есть $\Delta x_2 = x_2$). Тогда вместо (20.21) можно приближенно написать

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p \approx - \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p \approx - \frac{\Delta x_2}{\Delta T} = - \frac{x_2}{\Delta T} \quad (20.22)$$

Приравнивая правые части (20.21) и (20.22), получаем формулу (20.9).

Формулу (20.11) для температуры замерзания раствора можно также получить с использованием химического потенциала. Для раствора в равновесии с замерзшим растворителем должно быть равенство химических потенциалов в твердом состоянии и в растворе:

$$\mu_1^0(\text{solid}) = \mu_1^0(\text{solution}) + RT \ln x_1$$

Отсюда

$$RT \ln x_1 = \mu_1^0(\text{solid}) - \mu_1(\text{solution}) \equiv \Delta\mu_1'$$

Или

$$\ln x_1 = \frac{\Delta\mu_1'}{RT},$$

что полностью аналогично (20.16), с той принципиальной разницей, что изменение химического потенциала $\Delta\mu_1'$ относится теперь к переходу из жидкого состояния к твердому (кристаллизации). Проведя затем аналогичные, что и выше, математические выкладки, получаем формулу, вида (20.11), в которой вместо теплоты парообразования фигурирует взятая с обратным знаком теплота плавления.

Глава 21. Гетерогенные системы, самоорганизация биомолекул

21.1. Взвеси и коллоидные растворы

Кроме смешивания разных веществ на молекулярном уровне, возможно смешивание с участием макроскопических частиц вещества. В случае частиц вещества с размерами от 10^{-4} до 10^{-2} см, распределенных в другом веществе, говорят о взвесях. (Макроскопическими частицы являются в молекулярных масштабах, в обычном же масштабе они небольшие, с размерами, близкими к броуновским частицам – см. п. 8.2, – только тогда могут образовываться устойчивые их смеси с другим веществом.) Взвешенное вещество называют при этом дисперсной фазой, а вещество, в котором оно распределено, — дисперсной средой. Дисперсные среды и дисперсные фазы могут быть твердыми, жидкими газообразными. Разные возможные их комбинации с названием типа смеси и конкретными примерами указаны в табл. 21.1. Взвеси из-за относительно большого размера частиц рассеивают свет и поэтому являются непрозрачными.

Табл. 21.1. Типы взвесей и их примеры

| Дисп. фаза (взвесь) Дисп. среда | Газ | Жидкость | Твердое тело |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Газ | Взвесей нет: газы всегда смешиваются на молекулярном уровне | Жидкий аэрозоль (туман, спреи из аэрозольного баллончика и др.) | Твердый аэрозоль (дым, взвешенная в воздухе мелкая пыль и др.) |
| Жидкость | Пена (мыльная пена и др.) | Эмульсия (молоко и др.) | Суспензия (кровь, эмалевые краски и др.) |
| Твердое тело | Твердая пена (пенобетон, пенопласт, монтажная пена и др.) | Гель (агар, желатин и др.) | Твердый золь (цветное стекло и др.) |

При размере частиц от $\sim 10^{-7}$ до $\sim 10^{-5}$ см в жидкости образуются так называемые коллоидные растворы или золи. Так как размер частиц меньше длины волны света в оптическом диапазоне ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ см), то коллоидные растворы свет не рассеивают, т.е. являются прозрачными. Коллоидные растворы могут образовывать многие высокомолекулярные вещества (белки, крахмал, желатин и др.), и неорганические соединения: кремневые кислоты, гидроокись алюминия и др. Можно получить также коллоидные растворы некоторых металлов, например золота в воде.

Частицы в коллоидных растворах обладают тенденцией к соединению друг с другом и выпадению из раствора. Этому противодействуют силы электрического отталкивания – коллоидные частицы всегда электрически заряжены зарядом одного знака. Возникновение

заряда у коллоидных частиц происходит за счет адсорбции ионов из окружающей жидкости. При прибавлении к коллоидному раствору какого-либо электролита ионы этого электролита могут скомпенсировать заряд коллоидных частиц и сделать их электрически нейтральными. Это приводит к осаждению или, как говорят, к коагуляции коллоидного раствора.

21.2 Адсорбция

Молекулы газов, жидкостей, растворенных в жидкости веществ могут взаимодействовать с поверхностями твердых тел и жидкостей и осаждаться на них. Это явление называется адсорбцией. Например, многие газы адсорбируются на поверхности угля, силикагеля, различных металлов. Адсорбция широко используется в химическом катализе, на ней основан принцип действия противогазов, газовых хроматографов и др. Растворенные в жидкости органические вещества адсорбируются на поверхности угля. Это явление используется в фильтрах по очистке воды, в жидкостных хроматографах и др. Смачиваемость твердой поверхности, о которой говорилось выше, тоже есть разновидность адсорбции.

Для эффективной адсорбции на поверхности твердого тела необходимо, чтобы адсорбирующее вещество было пористым или мелко раздробленным – тогда единица веса или объема вещества будет содержать большую доступную для адсорбции поверхность. Говорят об удельной поверхности – поверхности, приходящейся на 1 г вещества. Эта величина для высокопористых веществ может достигать сотни квадратных метров. Оценим, каков должен быть масштаб дробления для достижения такой удельной поверхности. 1 см³ вещества при дроблении на частицы размера порядка r будет содержать по порядку величины $1 \text{ см}^3/r^3$ частиц. Для оценки полной площади поверхности это количество надо умножить на характерную площадь поверхности частицы r^2 , что дает в итоге величину порядка $1 \text{ см}^3/r$. Тогда величина порядка 100 кв. м получится при $r \sim 10^{-6}$ см (10 нм).

Кроме адсорбции, есть и обратный процесс десорбции. В итоге для адсорбируемого вещества устанавливается динамическое равновесие, когда количества адсорбируемых и десорбируемых в единицу времени молекул сравниваются. Количество адсорбированных на поверхности твердого тела молекул газа при заданной температуре зависит от давления газа. Очевидно, чем выше давление, тем больше адсорбированных молекул. Рассмотрим эту задачу количественно при наличии некоторых упрощающих предположений. Во первых, будем считать, что на поверхности адсорбируется только монослой молекул – см. рис. 21.1. Во-вторых, все места адсорбции пусть будут эквивалентны. В третьих, пусть нет взаимодействия между адсорбированными молекулами. Эти предположения представляют собой так называемую модель адсорбции Ленгмюра.

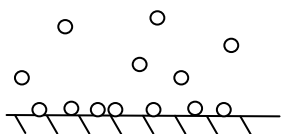


Рис. 21.1.

Обозначим за N_0 число мест адсорбции на поверхности, за x – долю занятых мест, $0 < x < 1$. Скорость адсорбции пропорциональна плотности газа, что в изотермических условиях означает пропорциональность давлению p . Также эта скорость пропорциональна количеству свободных мест $N_0(1 - x)$:

$$W_{\text{ads}} = k_a p N_0 (1 - x),$$

где k_a – коэффициент пропорциональности. Также имеет место и обратный процесс десорбции, протекающий со скоростью

$$W_{\text{des}} = k_d N_0 x.$$

В равновесии обе скорости равны, отсюда получаем величину x как функцию давления:

$$x = Kp / (1 + Kp), \quad (21.2)$$

где $K = k_a/k_d$. График этой функции представлен на рис. 21.2. Эта зависимость называется изотермой Ленгмюра.

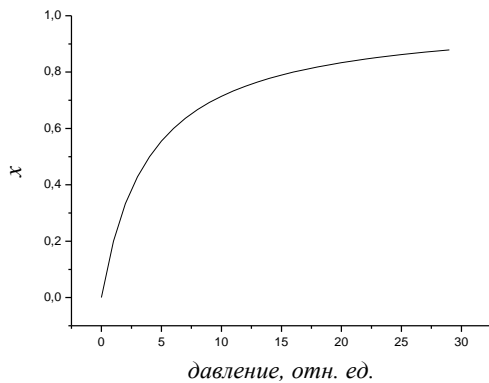


Рис. 21.2.

В экспериментах часто измеряется объем V адсорбированных молекул при нормальных условиях ($T = 293$ К, $p = 1$ бар). Этот объем можно найти, например, после десорбции. Обозначим V_{max} максимальную величину этого объема, достигаемую при высоком давлении. Тогда $x = V/V_{\text{max}}$ и (21.2) переписывается как

$$V = V_{\text{max}} Kp / (1 + Kp).$$

Эту формулу можно представить в виде

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\text{max}}} + \frac{1}{V_{\text{max}} Kp}. \quad (21.3)$$

Экспериментальные данные удобно обрабатывать в координатах $1/V$ как функция $1/p$ (так называемый метод анаморфоз). Отсекаемый на оси ординат отрезок даст тогда величину $1/V_{max}$, а из тангенса угла наклона можно определить константу K .

Анализ экспериментальных данных с помощью изотермы Ленгмюра позволяет определить поглощаемый поверхностью объем газа V_{max} , что дает возможность найти удельную поверхность адсорбирующего материала, определить средний размер его пор и средний размер адсорбированных частиц.

21.3. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе

При понижении температуры все молекулярные системы переходят в конденсированное состояние – жидкости и твердые тела. В конденсированной молекулярной фазе существуют те же межмолекулярные ван-дер-ваальсовские взаимодействия, которые рассматривались в п. 17.1 для молекул реальных газов. Эти взаимодействия в основе своей имеют электростатическую природу.

В газовой фазе эти взаимодействия в значительной степени усредняются за счет ориентационных и поступательных движений молекул, что приводит к их ослаблению. Важной же особенностью взаимодействий в конденсированной фазе является то, что для вязких жидкостей и твердых тел усреднение не происходит. Для близкорасположенных молекул в конденсированной фазе электростатические взаимодействия проявляют себя несколько иным образом. Их особенности определяются следующими тремя факторами.

Во первых, электростатическое притяжение и отталкивание между соответственно разноименно и одноименно заряженными атомными группами в молекуле при их непосредственном контакте значительно сильнее, чем для удаленных молекул газа. И взаимодействия здесь нельзя рассматривать как взаимодействия между диполями (реальными или индуцированными).

Во-вторых, возникают так называемые водородные связи между полярными группами типа $X-H$ и электроотрицательными атомами Y , где X и Y в большинстве случаев атомы азота, кислорода или фтора. Водородные связи особенно сильно проявляют себя для молекул воды. Каждая молекула воды может быть связана с четырьмя другими молекулами – по одной через два атома водорода и с двумя через атом кислорода. Водородные связи объясняют многие аномалии воды – ее высокую температуру кипения, более низкую плотность для твердого состояния и др. Для биологических систем водородные связи отвечают за внутримолекулярную стабилизацию молекул: белков, нуклеиновых кислот и др.

Наконец, для биологических молекул в водном окружении совокупность возникающего большого количества водородных связей с молекулами воды приводит к коллективному эффекту, называемому гидрофобным. Он проявляет себя для так называемых амфифильных молекул, о нем речь пойдет ниже.

21.4. Гидрофобный эффект, самоорганизация амфифильных молекул в водном растворе

При растворении вещества происходит замена окружения его молекул (или ионов в случае ионных солей) молекулами растворителя. Растворение происходит потому, что такая замена приводит к выигрышу энергии и увеличению энтропии. Энергия уменьшается за счет более сильных взаимодействий в растворе, чем в чистом веществе. Ионы соли в растворе, например, окружены так называемой сольватной оболочкой из нескольких молекул растворителя. Энтропия увеличивается за счет увеличения доступного объема (как при смешении двух газов). Выигрыш энергии возможен только в случае, когда вещество из полярных молекул или ионов растворяется в полярном же растворителе, или когда вещество из неполярных молекул растворяется в неполярном же растворителе – в противном случае энергия системы по сравнению со случаем чистого вещества не уменьшается, а наоборот увеличивается. Данная закономерность известна как правило «подобное растворяется в подобном».

В биологических системах молекулы обладают обычно амфифильным характером – они содержат как полярные так и неполярные группы.

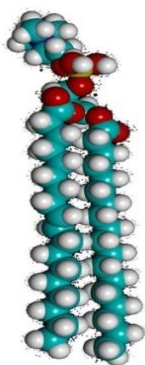


Рис. 21.3.

Важным примером здесь являются так называемые липиды – см. рис. 21.3, которые являются основным «строительным» элементом биологических мембран. Здесь имеется содержащая атомы азота, кислорода и фосфора полярная «головка» и длинный неполярный «хвост», основным структурным элементом которого является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$. Простым примером небиологической амфифильной молекулы служит додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$. Здесь имеется полярная группировка SO_4Na на конце молекулы и длинный неполярный алифатический «хвост».

Для амфифильных молекул возникает так называемый гидрофобный эффект. Этот эффект состоит в том, что неполярные части молекул «прячутся» за полярные, с тем, чтобы не контактировать с водой и не мешать ей создавать энергетически выгодную сетку водородных связей. Существенно, что гидрофобный эффект приводит к коллективному взаимодействию многих молекул. Поэтому он приводит к самоорганизации больших молекулярных ансамблей, когда амфифильные молекулы спонтанно собираются в крупные молекулярные ансамбли, в которых полярные головки молекул находятся в водном окружении, а неполярные хвосты находятся внутри ансамбля и непосредственно с водой поэтому не контактируют.

При попадании в воду амфифильные молекулы могут концентрироваться на поверхности – рис. 21.4а. Сконцентрированные на поверхности воды амфифильные молекулы с помощью специальных технических приемов можно перенести на твердую подложку. При этом молекулы переносятся в виде монослоя. Получающиеся структуры механически стабильны, они называются пленками Ленгмюра-Блоджетт и имеют разнообразные применения в электронике и в других областях науки и техники.

Происходить ассоциация молекул ПАВ может и путем образования мицелл – замкнутых областей, обычно сферических (рис. 21.4б). Внутри мицелл воды нет, там могут находиться только неполярные органические вещества. Из-за этого свойства ПАВ широко применяются в промышленности и быту как моющие средства.

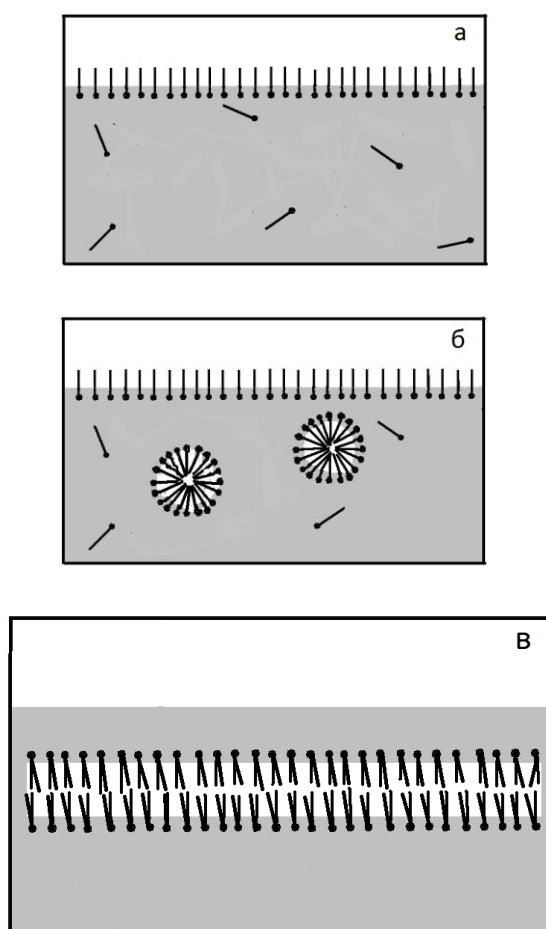


Рис. 21.4

Формирующие биологические мембраны липиды также содержат полярные головки и длинные неполярные алифатические хвосты. Причем хвостов у липидов не один, а два. Из чисто геометрических соображений поэтому им невыгодно формировать мицеллы, и молекулы липидов самоорганизуются в бислои. На рис. 17.4в схематически показан такой бислои. Внутри бислоя сосредоточены неполярные части молекул липидов, к окружающей бислою воде он обращен своей полярной частью. Бислои липидов являются основой для формирования биологических мембран. Биологические мембраны ограничивают содержимое клеток и субклеточных структур в живых организмах. В них располагаются многие важные белки, с участием этих белков и самих мембран проходят биохимические процессы в живых системах.

Глава 22. Поверхностные явления

22.1. Поверхностное натяжение

До сих пор мы изучали явления, происходящие в объеме вещества. Для молекул на поверхности жидкостей и твердых тел возникает особый класс явлений, называемых поверхностными. На молекулу в объеме со всех сторон действуют силы притяжения со стороны молекул-соседей, и они в среднем уравниваются – см. рис. 22.1. Для молекул же вблизи поверхности, в небольшом слое толщиной порядка радиуса действия межмолекулярных сил, появляются отличные от нуля силы, направленные внутрь объема. Эти силы стремятся уменьшить площадь поверхности, их макроскопическое проявление называется силами поверхностного натяжения.

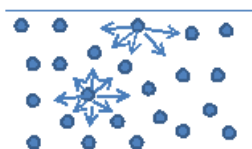


Рис. 22.1.

Обозначим площадь поверхности как Σ . При обратимом бесконечно малом изменении площади на величину $d\Sigma$ произведенная силами поверхностного натяжения работа δA этой величине пропорциональна:

$$\delta A = -\sigma d\Sigma. \quad (22.1)$$

Знак минус потому, что эти силы стремятся площадь уменьшить. Коэффициент пропорциональности σ называется коэффициентом поверхностного натяжения. Из опыта известно, что σ зависит от жидкости и среды, с которой жидкость граничит, и является функцией температуры (с ростом температуры убывает).

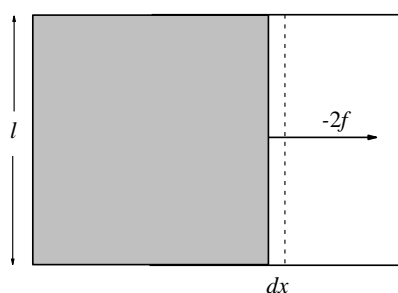


Рис. 22.2.

Рассмотрим в качестве примера пленку жидкости, натянутую на рамку с удерживаемой внешней силой подвижной стороной (см. рис. 22.2). У этой пленки две стороны, поэтому удерживающую подвижную сторону силу обозначим как $2f$, она направлена перпендикулярно краю по касательной к поверхности жидкости, и ее знак противоположен знаку сил поверхностного натяжения. Пусть подвижная сторона под действием этой силы переместится на dx . Площадь пленки увеличивается при этом на $2d\Sigma = 2l dx$, где l – длина края пленки. Тогда из (22.1) получаем, что работа сил поверхностного натяжения есть

$$\delta A = -\sigma d\Sigma = -\sigma 2l dx = -2f dx. \quad (22.2)$$

Тогда

$$f = \sigma l. \quad (22.3)$$

Из (22.3) видно, что коэффициент поверхностного натяжения σ характеризует силу натяжения на единицу длины раздела.

Размерность σ может быть представлена либо в эрг/см², либо в дин/см. Для границы раздела вода-воздух при нормальных условиях $\sigma = 73$ дин/см, для границы раздела ртуть-воздух $\sigma = 480$ дин/см. Отметим, что поверхностным натяжением обладают и твердые тела.

При адсорбции веществ на поверхности жидкости ее поверхностное натяжение уменьшается. Обозначим σ_0 поверхностное натяжение чистой жидкости, σ – поверхностное натяжение жидкости с адсорбированными молекулами. Для малой концентрации адсорбированных молекул можно считать, что они представляют собой разреженный двухмерный газ с N молекулами на площади Σ . Так как коэффициент поверхностного натяжения представляет собой «двухмерное давление», для разности $\sigma_0 - \sigma$ оказывается справедливой формула, аналогичная формуле $p = NkT/V$ для давления идеального газа:

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{NkT}{\Sigma}.$$

Отметим, что конкретные характеристики адсорбированного вещества в этой формуле не присутствуют. Это является еще одним из примеров коллигативных свойств жидкостей.

Вещества, уменьшающие величину поверхностного натяжения, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Примером является додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$, который широко применяется в промышленности и в быту как чистящее и моющее средство.

22.2. Краевой угол

Пусть соприкасаются жидкость, твердое тело и газ – см. рис. 22.3 (1 – газ, 2 – жидкость, 3 – твердое тело). Соприкосновение происходит вдоль прямой линии, перпендикулярной плоскости рисунка. Угол между поверхностью твердого тела и плоскостью, касательной к поверхности жидкости, называется краевым углом (на рис. 22.3 угол θ).

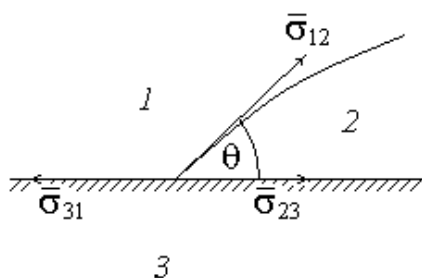


Рис. 22.3

Рассмотрим силы, действующие на линию раздела трех сред. В направлении нормали к поверхности твердого тела равнодействующая сил поверхностного натяжения уравнивается силой нормального сопротивления со стороны твердого тела, это условие ничего интересного не дает. Из условия равновесия сил вдоль поверхности и перпендикулярно линии с учетом (22.3) получаем

$$\sigma_{31} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \theta.$$

(Так называемое равенство Юнга). Отсюда получаем для косинуса краевого угла:

$$\cos \theta = (\sigma_{31} - \sigma_{23}) / \sigma_{12}. \quad (22.4)$$

Здесь возможны 4 различные ситуации.

1. Пусть $\sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$ и $\sigma_{31} - \sigma_{23} < \sigma_{12}$. Тогда $0 < \cos \theta < 1$. В этом случае $\theta < \pi/2$, то есть угол θ острый – см. рис. 22.4 (вверху). Говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность.
2. Пусть $\sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$ и $\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$. Тогда условие (22.4) не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть больше единицы. В этом случае жидкость растекается по поверхности (керосин или бензин на поверхности жести, стекла) – то есть жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела.
3. Пусть $\sigma_{31} - \sigma_{23} < 0$ и $\sigma_{23} - \sigma_{31} < \sigma_{12}$. Тогда $-1 < \cos \theta < 0$. При этом $\theta > \pi/2$, то есть угол θ тупой – см. рис. 22.4 (внизу). В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность.
4. Пусть $\sigma_{31} - \sigma_{23} < 0$ и $\sigma_{23} - \sigma_{31} > \sigma_{12}$. Тогда опять не существует угла θ , удовлетворяющего условию (22.4). В этом случае капля жидкости на поверхности твердого тела стягивается в шарик (ртуть на стекле, вода на парафине), то есть жидкость совершенно не смачивает твердое тело.

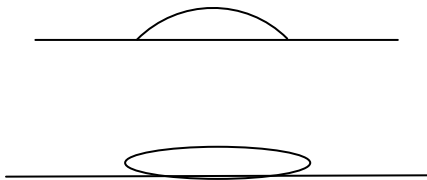


Рис. 22.4

22.3. Капиллярные силы

При наличии поверхностного натяжения давления в соприкасающихся средах оказываются различными. Например, для находящейся в воздухе жидкой капли из-за стремления ее поверхности уменьшиться возникают силы сжатия, которые приводят к увеличению ее внутреннего давления. Разность между давлениями внутри капли и давлением окружающего воздуха называется поверхностным давлением, $P_{нов}$.

Рассмотрим жидкую сферическую каплю радиуса r . Работа, δA которую совершают силы поверхностного натяжения при изменении площади поверхности капли на $d\Sigma$, есть,

согласно (22.1), $-\sigma d\Sigma$. С другой стороны, эту же работу можно представить как $-p_{нов} \Sigma dr$ (минус опять-таки из-за того, что действуют силы сжатия, при увеличении r работа отрицательна). Так как $\Sigma = 4\pi r^2$, то указанного равенства получаем, что

$$p_{нов} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (22.5)$$

Эта формула относится и к произвольному случаю двух соприкасающихся сред, когда можно говорить о радиусе r кривизны поверхности. Избыточное давление имеется в той из сред, для которой поверхность раздела является выпуклой (см. рис. 22.5). При $r \rightarrow \infty$ $p_{нов}$ обращается в нуль. Т.е. при плоской границе раздела давления в соприкасающихся средах должны быть одинаковыми. Если же поверхность раздела является вогнутой (рис. 22.5), радиус r становится отрицательным, соответственно делается отрицательным и $p_{нов}$.

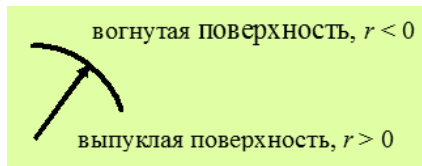


Рис. 22.5

Для поверхностного давления в цилиндрической массе жидкости $\Sigma = 2\pi rl$ (r – радиус, l – длина цилиндра). Аналогично здесь получаем, что

$$p_{нов} = \frac{\sigma}{r}. \quad (22.6)$$

Рассмотрим некоторые конкретные случаи.

Пусть есть две плоские параллельные пластинки с тонким слоем жидкости между ними – см. рис. 22.6а. Пусть краевой угол острый, тогда мениск жидкости вогнут и давление внутри жидкости меньше давления окружающего воздуха. Тогда действующее на пластинки атмосферное давление будет стремиться сблизить пластинки. При малом расстоянии между пластинками мениск жидкости имеет цилиндрическую поверхность. Ее радиус r связан с расстоянием d между пластинками как $d = 2r \cos \theta$ (см. рис. 22.6а). Поэтому для $p_{нов}$ имеем

$$p_{нов} = -\frac{\sigma}{|r|} = -\frac{2\sigma \cos \theta}{d}.$$

Тогда для силы взаимного притяжения пластинок:

$$F = \frac{2\sigma S \cos \theta}{d}$$

Где S – площадь соприкосновения пластинок с жидкостью. Эта сила при малых расстояниях может достигать больших значений.

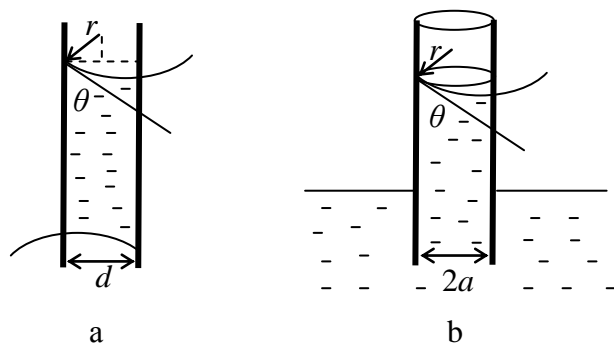


Рис. 22.6.

Теперь рассмотрим случай погруженной в жидкость тонкой трубочки (капилляра) – см. рис. 22.6б. Пусть мениск вогнут (острый краевой угол). Тогда давление жидкости в трубочке ниже давления соприкасающегося с ней воздуха на величину $p_{нов}$ и под действием атмосферного давления уровень жидкости в трубочке поднимется настолько, чтобы имело место равновесие, т.е. чтобы было $-p_{нов} = \rho gh$ (ρ - плотность жидкости). В приближении сферической формы мениска, с радиусом сферы r , который связан с радиусом трубочки a соотношением $a = r \cos \theta$, имеем $p_{нов} = -\frac{2\sigma}{|r|} = -\frac{2\sigma \cos \theta}{a}$. Отсюда высота подъема жидкости в капилляре есть

$$h = \frac{2\sigma}{g\rho|r|} = \frac{2\sigma \cos \theta}{g\rho a} \quad (22.7)$$

Входящая в эту формулу величина $\frac{2\sigma}{g\rho}$ имеет размерность квадрата длины, корень из нее $a_0 = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$ называется капиллярной постоянной. Она характеризует толщину капилляра, такую, что при $a < a_0$ высота подъема жидкости h становится больше a . Для воды капиллярная постоянная равна 0,39 см.

При выпуклом мениске в (22.7) следует изменить знак из-за изменения знака кривизны r . Тогда давление в жидкости будет выше, чем в воздухе, и в капилляре уровень жидкости опустится.

22.4. Формула Лапласа

Теперь рассмотрим изменение внутреннего давления в жидкости за счет поверхностного натяжения для поверхности произвольной формы (то есть не только сферической или цилиндрической). На поверхности раздела выделим произвольную точку O (рис. 22.7). Пусть ON – нормаль к поверхности. Любая проходящая через эту нормаль плоскость пересекает данную поверхность по некоторой дуге, которую можно характеризовать радиусом кривизны (то есть приблизить в малой окрестности точки O эту

дугу окружностью). Из дифференциальной геометрии известно, что существуют содержащую эту нормаль две взаимно перпендикулярные плоскости, которые пересекаются с поверхностью раздела по кривым с максимальными и минимальными радиусами – так называемыми главными радиусами кривизны r_1 и r_2 . Эти плоскости показаны на рис. 22.7, малые дуги $\cup A_1B_1$ и $\cup A_2B_2$ – отрезки этих кривых (дуги $\cup A_1B_1$ и $\cup A_2B_2$ делятся точкой O пополам). Если через концы дуг провести на поверхности кривые, параллельные плоскостям, получится малый четырехугольник $CDEF$. С точностью до малых второго порядка $\cup CF = \cup DE = \Delta l_1$ и $\cup CD = \cup FE = \Delta l_2$. Площадь четырехугольника тогда равна $\Delta \Sigma = \Delta l_1 \cdot \Delta l_2$. Через φ_1 обозначим угол между отрезками OO_1 и A_1O_1 , $\varphi_1 = \Delta l_2 / 2r_1$. Сила поверхностного натяжения, приложенная к краю CF , в соответствии с формулой (22.3) равна $\Delta f_1 = \sigma \Delta l_1$. Ее проекция на направление OO_1 будет

$$\Delta f_1 \sin \varphi_1 \approx \Delta f_1 \varphi_1 \approx \Delta f_1 \frac{\Delta l_2}{2r_1} = \frac{\Delta f_1}{\Delta l_1} \frac{\Delta l_1 \Delta l_2}{2r_1} = \sigma \frac{\Delta \Sigma}{2r_1}$$

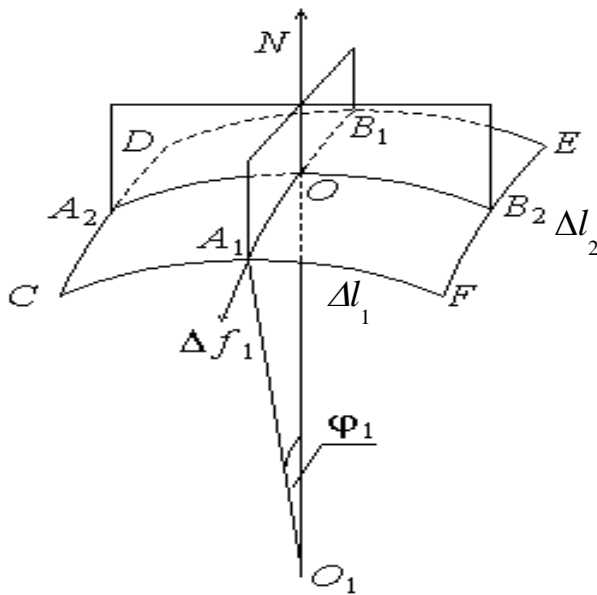


Рис. 22.7

Такое же значение имеет проекция силы натяжения, действующей по краю DE . Поэтому результат удвоится (двойка в знаменателе здесь исчезнет). Аналогичным образом находится проекция сил поверхностного натяжения, приложенных по CD и FE . В результате полная сила равна $\sigma \Delta \Sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$, эту величину для получения поверхностного давления $p_{\text{пов}}$ надо разделить на $\Delta \Sigma$. В итоге получаем:

$$p_{\text{пов}} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (22.8)$$

Эта формула называется формулой Лапласа. В случае сферической поверхности $r_1 = r_2 = r$ и эта формула сводится к (22.4), для цилиндрической поверхности $r_1 = r$, $r_2 = \infty$, и эта формула принимает вид (22.5). Если поверхность раздела плоская, тогда $r_1 = r_2 = \infty$, и разницы давлений не возникает.

Внутреннее давление в жидкости за счет поверхностного натяжения приводит к тому, что капли стремятся приобрести сферическую форму (в пренебрежении силами тяготения). Действительно, пусть капля имеет форму эллипсоида вращения – рис. 22.8. Тогда в области малого радиуса закругления давление будет больше, чем в случае большого, соответственно больше и нормальная сила, действующая на данный участок поверхности, и совокупное действие сил будет стремиться выправить форму до сферы. Такой же результат можно получить при решении математической задачи минимизации площади поверхности при заданном объеме.

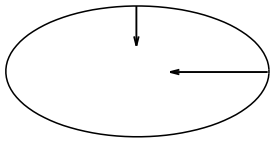


Рис. 22.8.

22.5. Давление пара над искривленной поверхностью, капиллярная конденсация

Пусть для жидкости в капилляре имеется равновесие с ее насыщенным паром. Тогда происходит капиллярное поднятие – см. рис. 22.6b (или опускание) ее уровня из-за внутреннего давления. Но при повышении уровня на высоту h давление насыщенного пара уменьшается на величину $\Delta p_{\text{пар}} = \rho_{\text{пар}} g h$, где $\rho_{\text{пар}}$ – плотность пара (отношение массы к объему). Так как согласно (22.7) $h = 2\sigma / \rho_{\text{ж}} r g$, где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, а r – радиус вогнутого мениска (для простоты считаем краевой угол θ малым), то получаем

$$\Delta p_{\text{пар}} = - \frac{2\sigma}{|r|} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}} = p_{\text{нов}} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}}. \quad (22.9)$$

Аналогичная формула будет иметь место и для выпуклого мениска, только знак изменится из-за изменения знака радиуса кривизны. Тогда будет иметь место не понижение, а повышение давления.

Отметим, что ускорение свободного падения g в формулу (22.9) не входит. Это означает, что, хотя сила тяжести и привлекалась для ее вывода, изменение давления пара с этой силой не связано. Это изменение определяется только межмолекулярными взаимодействиями в жидкости. Действительно, из-за понижения внутреннего давления в жидкости вследствие действия сил поверхностного натяжения происходит некоторое ослабление этих взаимодействий, и молекулам легче перейти из жидкости в пар. Тогда для достижения равновесия требуется меньшая концентрация пара вблизи поверхности, то есть насыщение пара происходит при меньшем его давлении.

Можно результат (22.9) получить и другим путем, без привлечения силы тяжести. Согласно формуле (16.4). при испарении молекул их плотность в газовой фазе есть

$$n_{\text{пар}} \cong n_{\text{ж}} \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right),$$

где λ – разница энергий молекулы в жидкости и в паре. Из-за вогнутого мениска жидкости в капилляре давление в ней изменяется на $p_{\text{нов}} < 0$. Тогда при переходе из жидкости в пар

молекулы совершается дополнительная работа ΔA против давления $-p_{нов}$. Так как при переходе молекулы из жидкости в пар объем жидкости уменьшается на величину $\Delta V_{ж} \approx \frac{\tilde{V}_{ж}}{N_A}$, ΔA есть $\Delta A = -p_{нов} \Delta V_{ж} \approx -p_{нов} \frac{\tilde{V}_{ж}}{N_A}$. Тогда энергия перехода изменится на величину $\Delta \lambda = \Delta A$. Соответственно изменение плотности пара в изотермических условиях есть

$$\Delta n_{пар} \cong n_{ж} d \left(\exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) \right) = -n_{ж} \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) \frac{\Delta \lambda}{kT} = n_{пар} \frac{1}{kT} p_{нов} \frac{\tilde{V}_{ж}}{N_A}.$$

Учитывая теперь, что $\Delta n_{пар} kT = \Delta p_{пар}$, получаем тождественный (22.9) результат:

$$\Delta p_{пар} = n_{пар} p_{нов} \frac{\tilde{V}_{ж}}{N_A} = \frac{m n_{пар} \tilde{V}_{ж}}{m N_A} p_{нов} = -\frac{2\sigma}{|r|} \frac{\rho_{пар}}{\rho_{ж}}.$$

(здесь m – масса молекулы).

В случае, если жидкость смачивает пористое тело, в его порах образуются вогнутые мениски жидкости (эти поры являются как бы тонкими капиллярами). Так как давление насыщенного пара здесь понижается, то пар, который в обычных условиях не является насыщенным, может теперь оказаться пересыщенным. Начнется осаждение пара на стенки пор, это явление называется *капиллярной конденсацией*.

В природе это явление обеспечивает, например, удержание влаги в почве. Капиллярная конденсация является причиной прилипания частиц пыли к твердым поверхностям. Оно играет большую роль в различных технологических процессах с участием мелкодисперсных частиц.

Часто приходится наблюдать поверхность, на которой рядом находится большее число жидких капелек различных размеров – например, на внешней стороне оконного стекла в дождливую погоду, на внутренней стороне крышки кастрюли с кипящей водой и т. д. Так как над малыми капельками давление насыщенного пара повышается, здесь пар может оказаться ненасыщенным и эти капли будут испаряться. Над большими же каплями тогда пар окажется пересыщенным, и эти капли начнут вбирать в себя пар и увеличиваться в размерах. В итоге малые капли будут исчезать, а большие за их счет укрупняться.