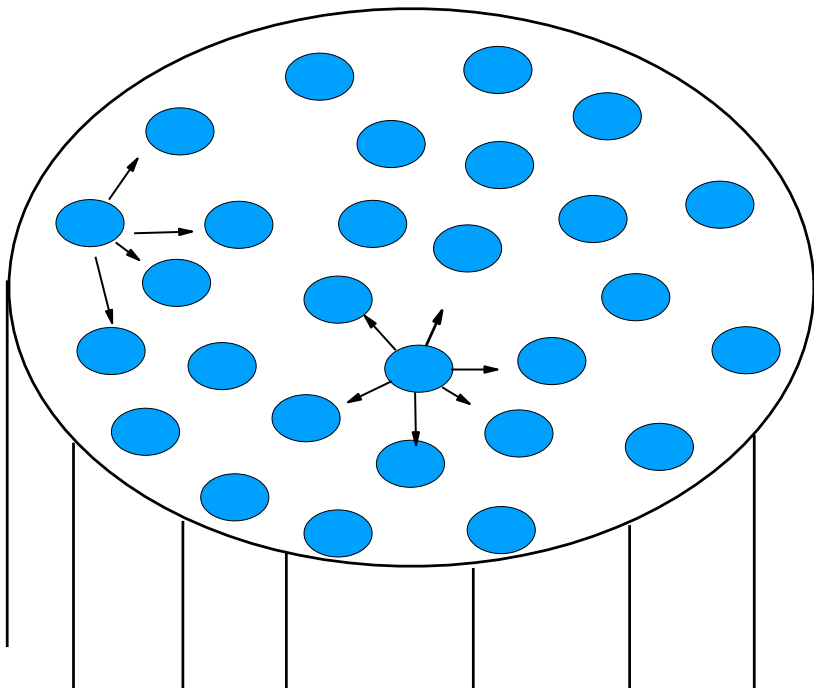


Поверхностное натяжение



Поверхностное натяжение

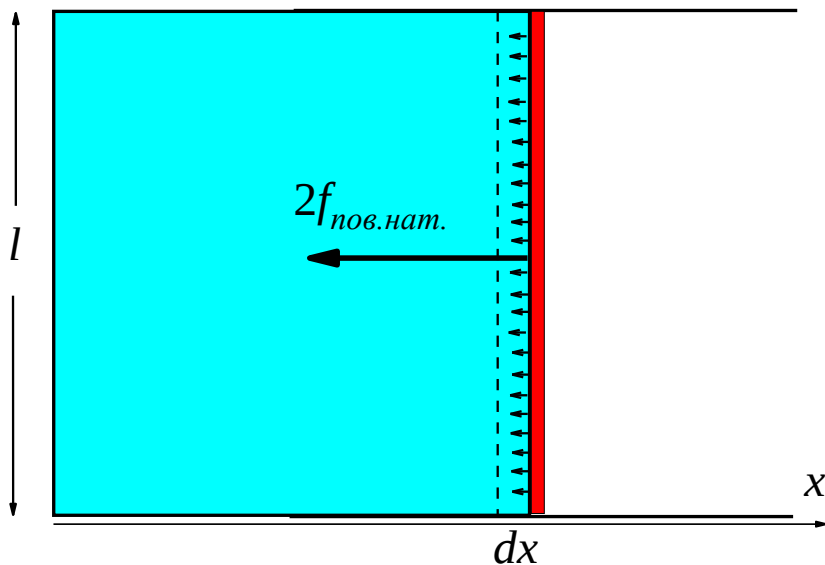
Поверхность жидкости
или твердого тела



Силы притяжения со стороны молекул-соседей внутри поверхности в среднем уравниваются. Вблизи же ее границы появляются отличные от нуля силы. Они направлены внутрь и перпендикулярны границе.

Эти силы стремятся уменьшить площадь поверхности. Они называются **силами поверхностного натяжения.**

Пленка жидкости, натянутая на прямоугольную рамку с подвижной планкой длины l .

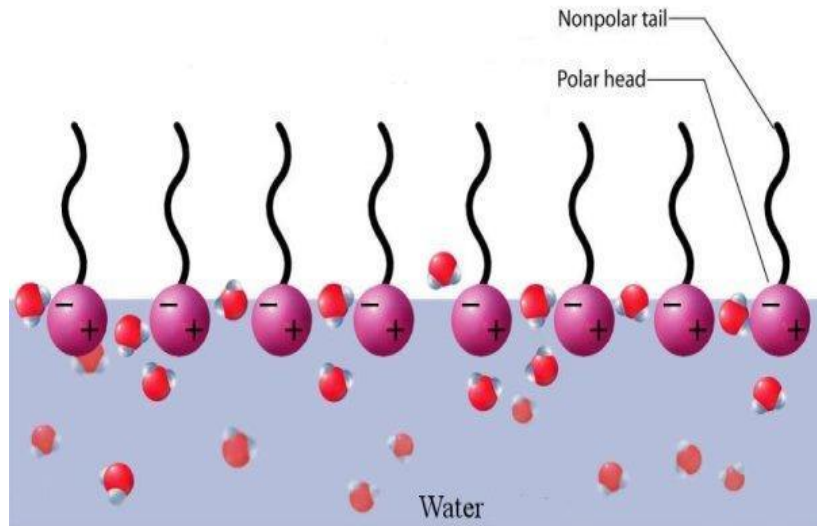


Сила $f_{\text{пов.нат.}}$ пропорциональна длине l :

$$f_{\text{пов.нат.}} = \sigma l,$$

где σ есть коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом поверхностного натяжения.

Поверхностно-активные вещества



Вещества, уменьшающие величину σ , называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Их молекулы состоят из полярных головок и неполярных хвостов. Примером является $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (обыкновенное мыло). Может понизить σ почти в 20 раз.

ПАВ в воде не растворяются, они адсорбируются на ее поверхности своими полярными головками.

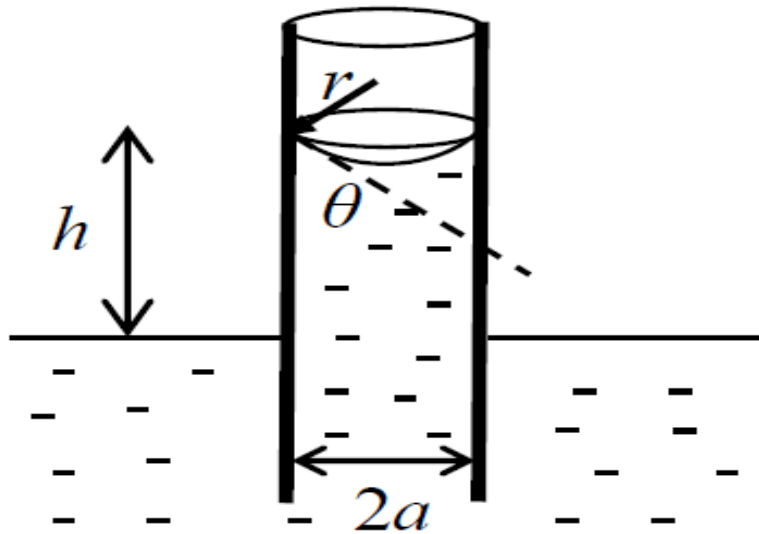
Аналогия с газом:

$$p = NkT / V$$

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

Давление пара над искривленной поверхностью

$$\Delta p_{\text{пар}} = -\frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}} < 0$$



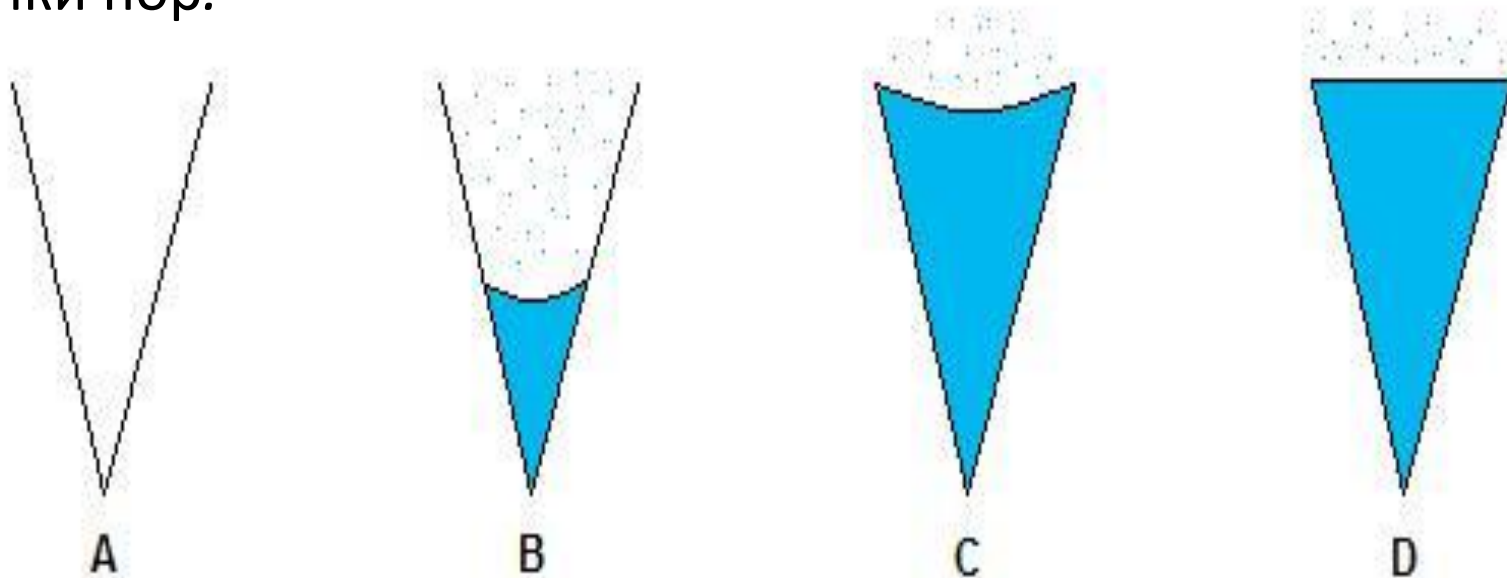
Давление насыщенного пара при смачивании понижается (при несмачивании повышается)

$$\Delta p_{\text{пар}} = \frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}} > 0$$

Ускорение свободного падения g в ответ не входит. Это означает, что изменение давления пара определяется только межмолекулярными взаимодействиями в жидкости.

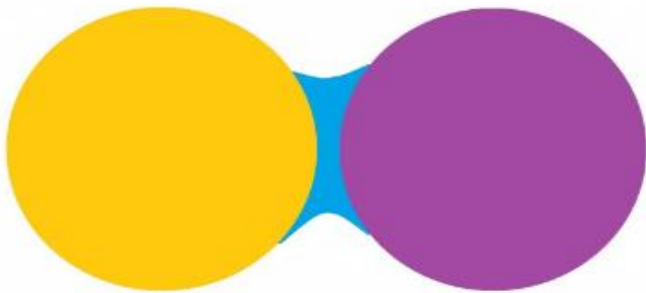
Капиллярная конденсация

Если жидкость смачивает пористое тело, в его порах образуются вогнутые мениски жидкости. 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.



В природе это явление обеспечивает удержание влаги в почве – почва является смачиваемой мелкопористой структурой.

Капиллярная конденсация является причиной прилипания частиц пыли к твердым поверхностям. к поверхности. Этот эффект называется **капиллярной адгезией**.



Слипание мелких частиц также происходит из-за капиллярной конденсации.

При несмачивании образуется выпуклая поверхность, и тогда имеет место обратный эффект, $\Delta p_{\text{пар}} > 0$.

Капли на твердой поверхности в равновесии с насыщенным паром



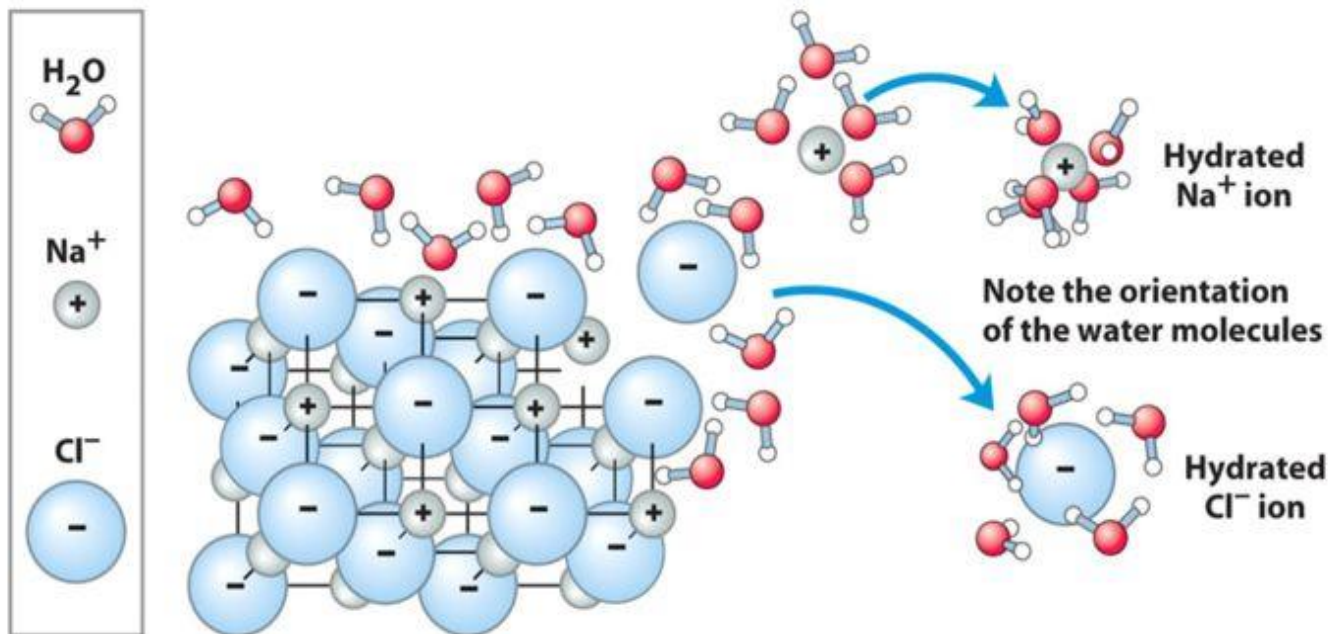
Над малыми капельками давление насыщенного пара повышается, здесь пар ненасыщенный, капли испаряются. Над большими каплями пар окажется пересыщенный, эти капли вбирают в себя пар и увеличиваются.

Растворы

Растворами называют однородные смеси двух или нескольких веществ, в которых смешивание осуществляется на молекулярном уровне.



Растворение кристалла поваренной соли В ВОДЕ



Растворение твердого тела происходит путем перехода одиночных молекул в раствор.

Сопровождается диффузией растворенного вещества в окружающую жидкость.

Если одного вещества в растворе больше, чем других, то оно называется растворителем, а прочие вещества – растворенными веществами.

Концентрации растворенных веществ в растворе

Разные способы представления.

Как в газе, для i -го компонента :

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

В мольных долях:

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}$$

В процентах по массе:

$$\chi_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100\%$$

Как число молей в 1 литре раствора (молярная концентрация):

$$C_i = \frac{V_i}{V}$$

Индекс 1 относится к растворителю, индексами 2, 3 и т.д. – величины, относящиеся к растворенным веществам.

Растворы не являются просто физическими смесями молекул, а приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается уменьшение объема. Растворение обычно сопровождается выделением или поглощением теплоты.

От химических соединений растворы отличаются однако тем, что относительные количества веществ в растворах могут меняться, в химические же соединения вещества входят в строго определенных пропорциях.

Идеальные растворы

Раствор называется идеальным, если взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя близки или одинаковы.

Образование идеального раствора не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объёма и тепловым эффектом.

$$V = \sum_i V_i$$

Внутренняя энергия :

$$U = \sum_i U_i$$

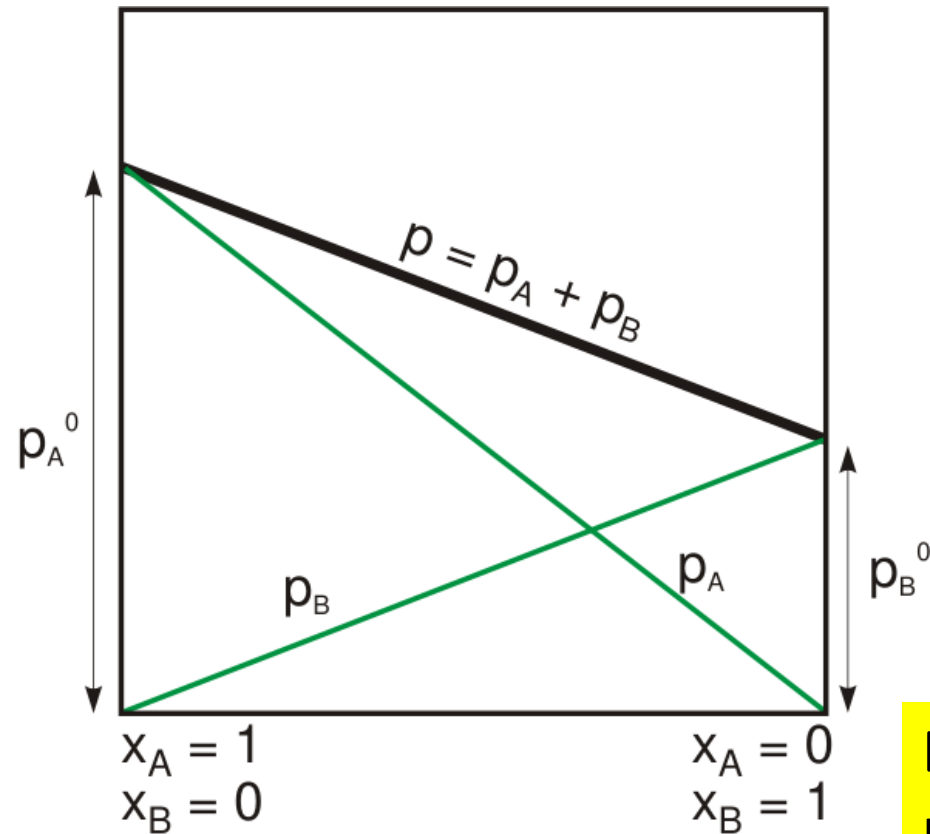
Некоторые реальные растворы действительно обладают такими свойствами, например, метиловый спирт в этиловом спирте, бензол в толуоле. Все сильно разбавленные растворы также близки к идеальным.

Давление паров над раствором, закон Рауля

Для идеального раствора с поверхности жидкости все компоненты раствора испаряются одинаково. Тогда давление насыщенного пара i -го компонента p_i (парциальное давление пара) с мольной долей x_i

$$p_i = x_i p_i^0$$

$$x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}$$

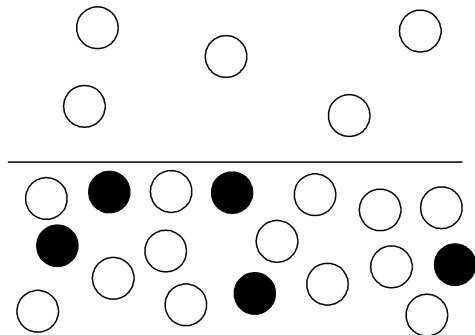


p_i^0 Давление пара над чистым веществом i

Выполнение закона Рауля – критерий идеальности раствора

Если растворено одно вещество, тогда $x_1 = (1 - x_2)$:

$$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0$$

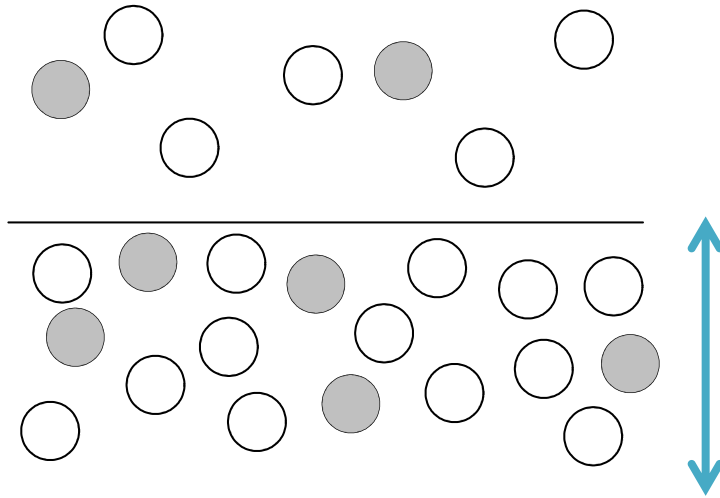


То есть давление паров растворителя уменьшается.

Объяснение: растворенные молекулы занимают часть поверхности раствора и препятствуют таким образом испаряться молекулам растворителя.

В законе Рауля 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.

Растворы газов в жидкостях, закон Генри



Число молекул газа, переходящих в раствор, пропорционально числу ударов молекул о поверхность, т. е. давлению газа.

Число возвращающихся в газовую фазу молекул пропорционально концентрации растворенного газа.

В равновесии оба потока сравниваются и тогда растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором

$$c_i = k_i p_i$$

Закон Генри



КЕССОННАЯ БОЛЕЗНЬ



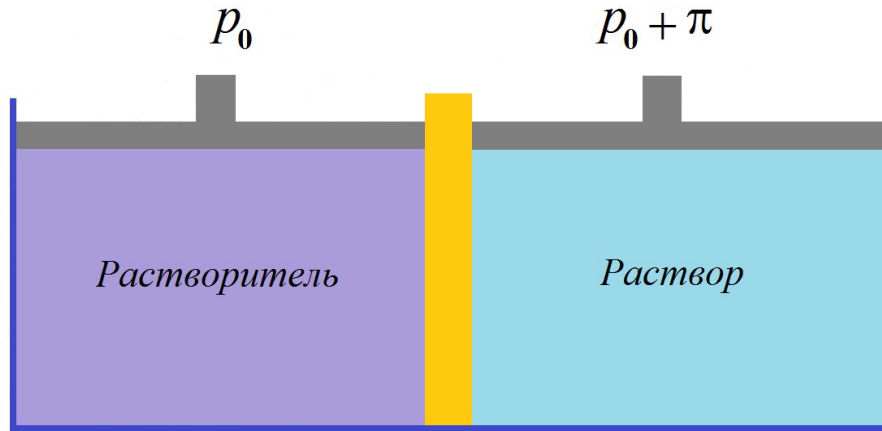
Осмос и осмотическое давление

Существуют полупроницаемые пористые перегородки, которые проницаемы для молекул одного вещества и непроницаемы для другого. Такими свойствами обладают некоторые полимерные пленки.

В живой природе полупроницаемыми являются мембраны и оболочки клеток.

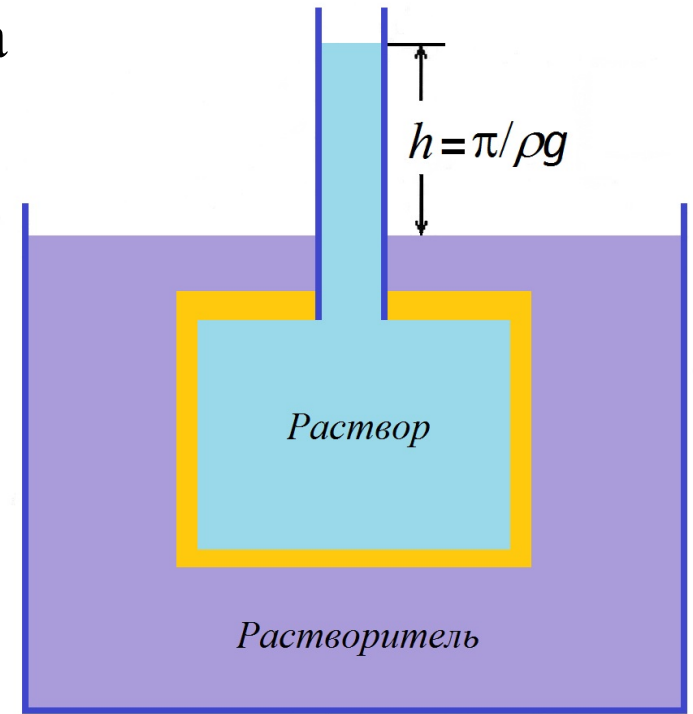
Полупроницаемые перегородки приводят к явлению в растворах, называемому осмосом.

Два типа опытов по наблюдению осмоса



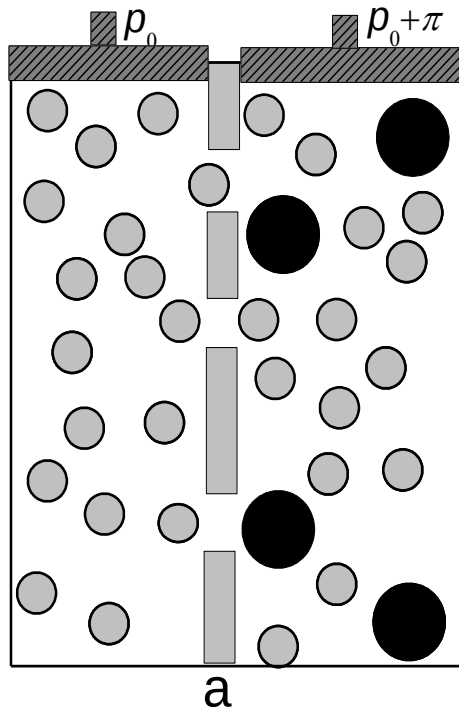
Для поддержания равновесия в системе давление на раствор должно быть на некоторую величину π больше давления на чистый растворитель.

π — осмотическое давление



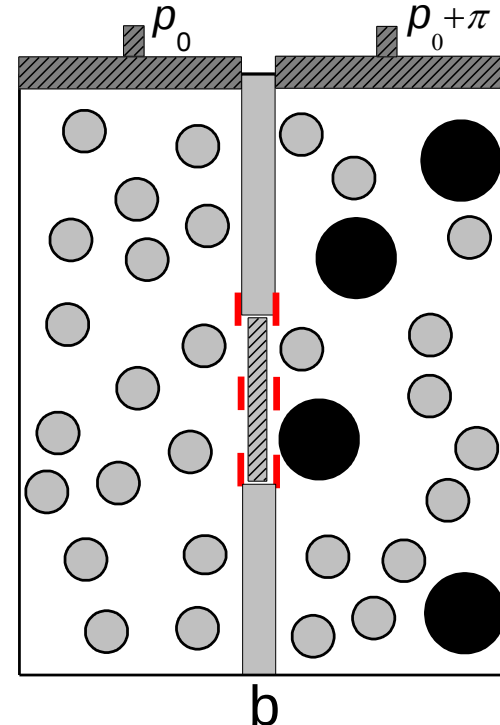
Внешнее давление одинаково, но при этом происходит повышение уровня раствора на величину $h = \pi / \rho_{p-p} g$, где ρ_{p-p} — плотность раствора, π — давление.

Молекулярная природа осмоса



Модель.

Поры в перегородке заменены подвижным поршнем. При этом полупроницаемость моделируется решеткой, через которую молекулы растворенного вещества проникать не могут.



Для равновесия необходимо, чтобы справа давление молекул растворителя компенсировало «потерянное» давление молекул растворенного вещества. Это дополнительное давление определяется из аналогии с идеальным газом.

$$\pi = \nu_2 \frac{RT}{V}$$

Закон Вант-Гоффа

ν_2 — количество молей растворенного вещества,

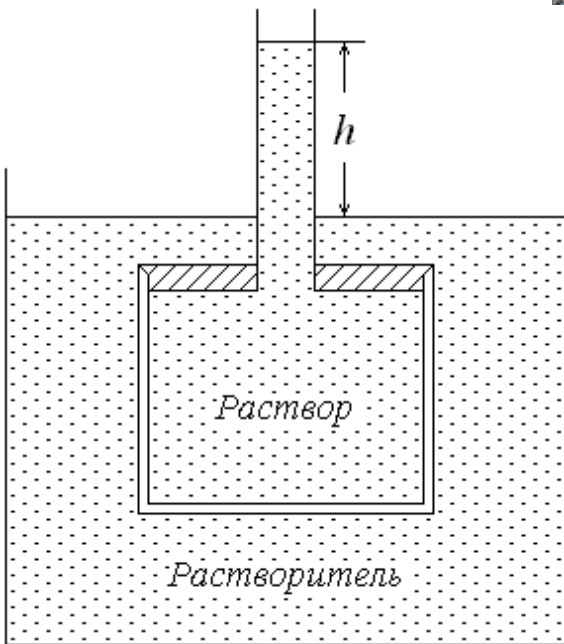
Другая запись:

$$\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}}$$

$$(x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{\nu_1 + \nu_2})$$

Осмотическое давление для морской воды равно 2,7 атм:
может подняться на 27 м.

•



Осмотическая электростанция в Норвегии, работающая на полупроницаемой мембране, разделяющей речную и морскую воду

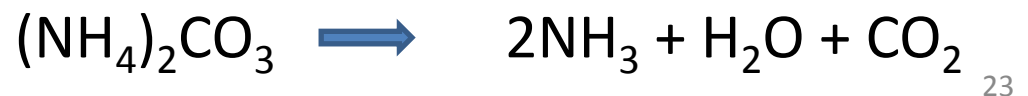
Пример применения осмоса в промышленности: опреснение морской воды

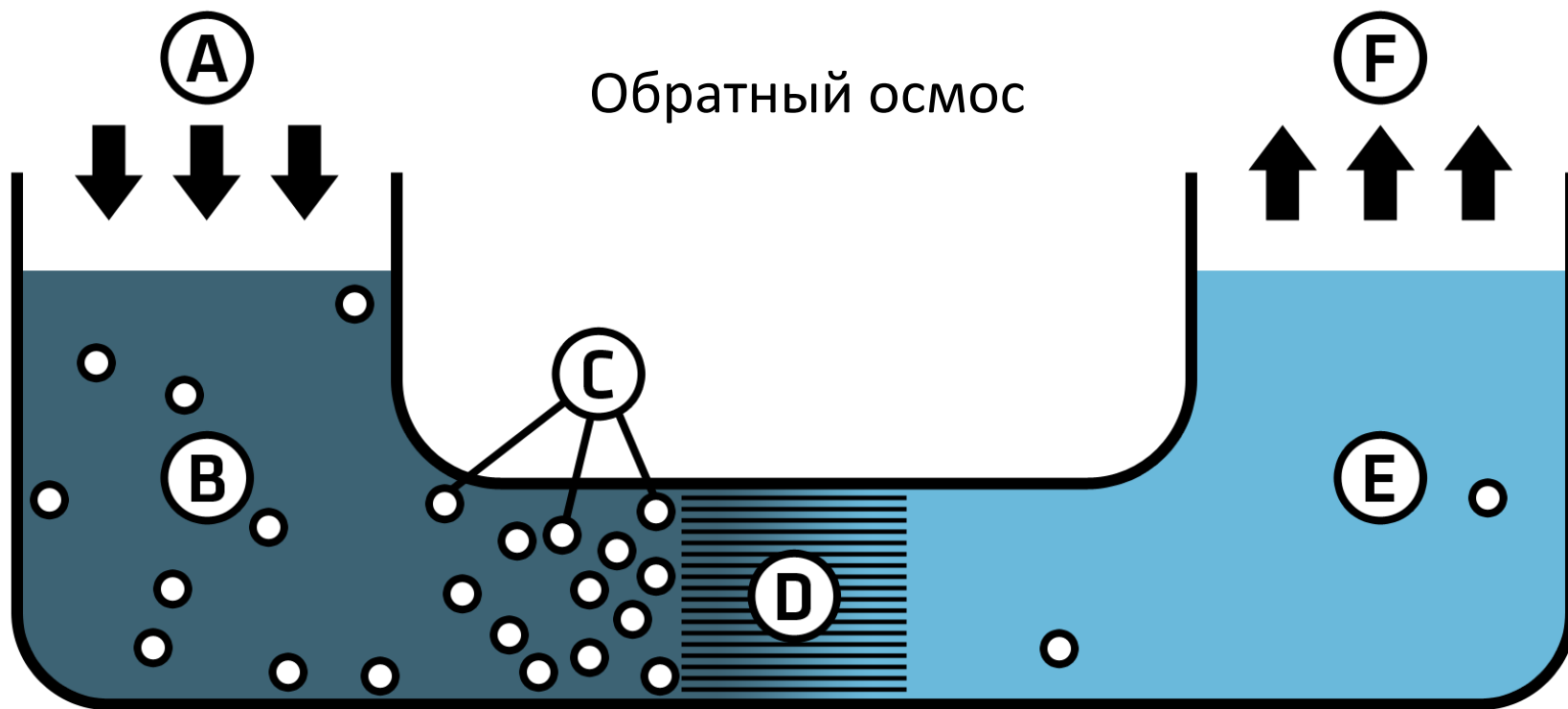


Опреснительная установка, Оман

Один из вариантов:

Концентрированный раствор карбоната аммония находится по другую сторону полупроницаемой мембраны от солёной воды и благодаря осмосу вода перемещается в раствор карбоната аммония. Последний затем нагревается до температуры 60-80 °С, карбонат аммония разлагается и покидает раствор. В итоге получается почти дистиллированная вода.

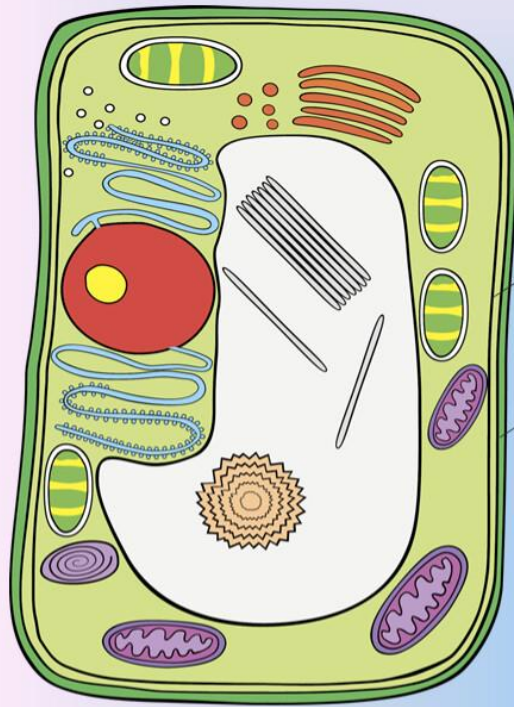




Используют для очистки воды, опреснения морской воды, получения особо чистой воды для медицины и промышленности. В частности, с помощью обратного осмоса получают концентраты фруктовых соков.



Значение осмоса для живых организмов



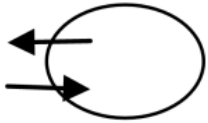
Клеточная
мембрана

Клеточная
стенка

**Тончайшая мембрана
сортирует вещества,
входящие в клетку и
покидающие её. Она
обычно покрыта прочной
клеточной стенкой.**

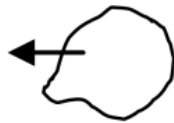
Клетки любого
живого организма
окружены
полупроницаемой
мембраной

Изменение осмотического давления в окружении клеток:



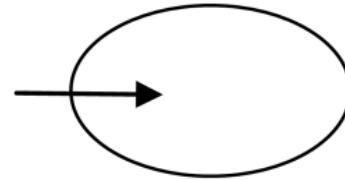
Изотоническая среда

осмотическое
давление в среде
равно
осмотическому
давлению в клетке



Гипертоническая среда

осмотическое
давление в среде
больше, чем в
клетке



Гипотоническая среда

осмотическое
давление в среде
меньше, чем в
клетке

Учет явления осмоса в медицине

- При уколах используется разведение лекарств в так называемом физиологическом растворе, который является изотоническим клеткам крови. Обычно это 0,9 % раствор NaCl в воде.
- Лечебные спреи изготавливаются на основе изотонических для крови растворов
- Гипертонические солевые и спиртовые растворы используются при наложении компрессов



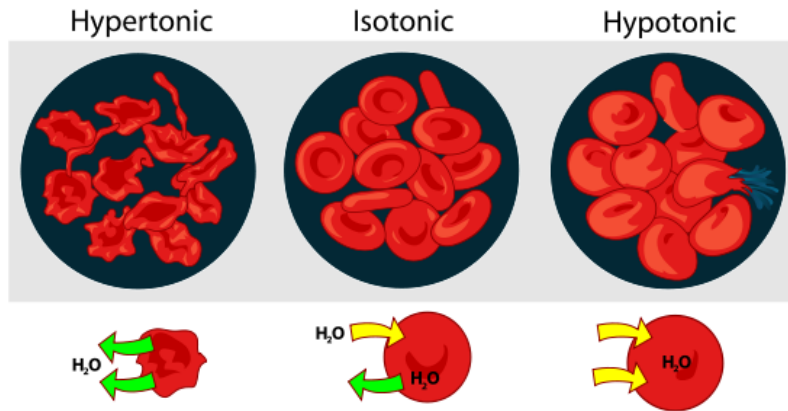
Биологическая значимость осмоса состоит прежде всего в «подкачке» клеток водой



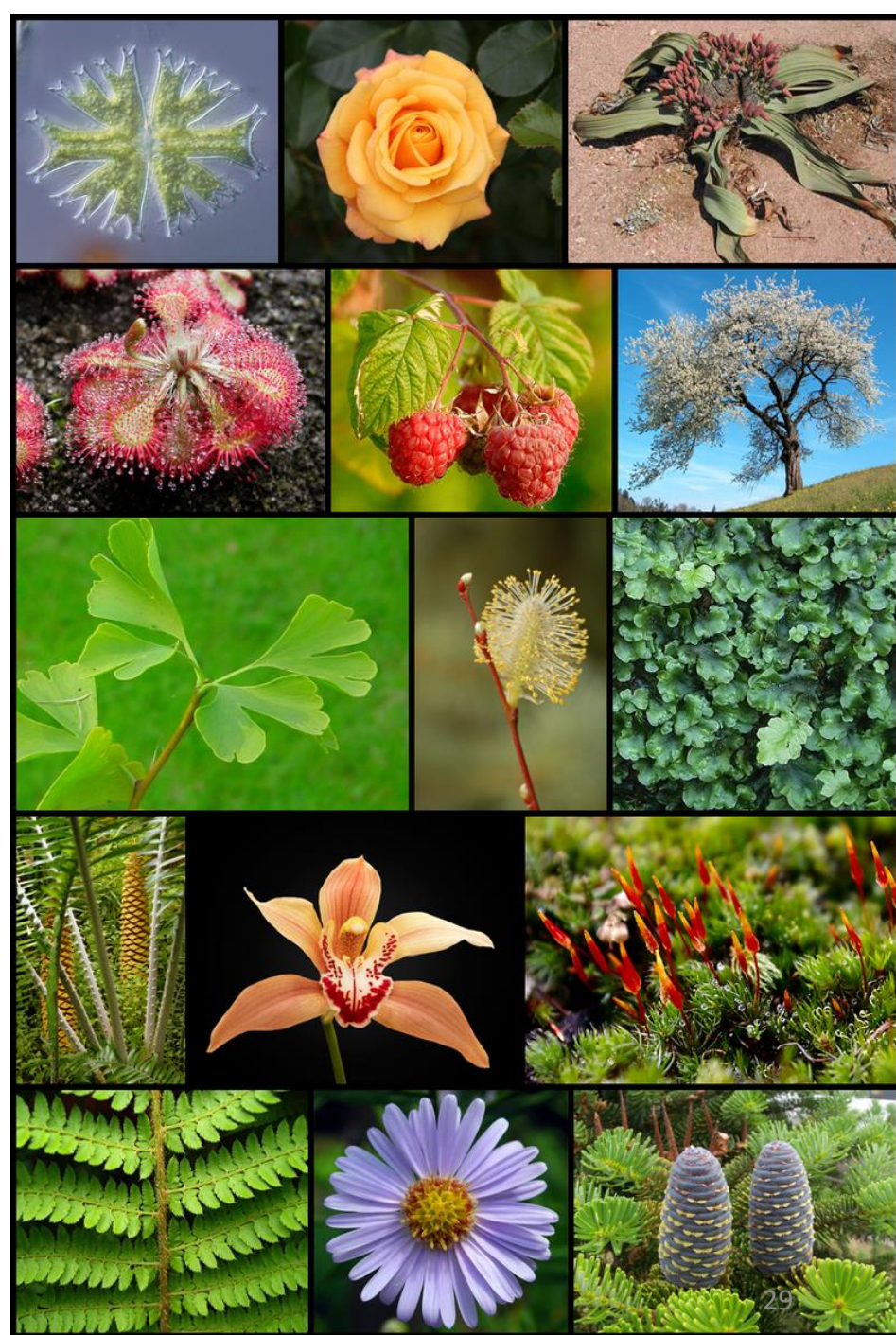
Форма надувных конструкций поддерживается подкачкой воздуха



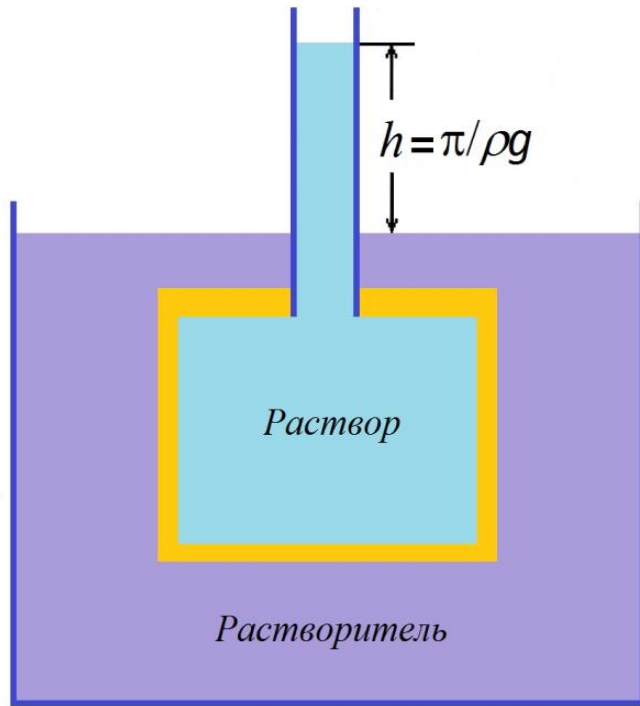
Осмоз «подкачивает» воду
внутри клеток, что и придает
им форму



Клетки крови в
гипертоническом,
изотоническом и
гипотоническом окружении.



Осмос обеспечивает движение соков по стволу дерева от корней вверх.



Кипение растворов

Кипение жидкости происходит, когда давление ее насыщенного пара сравнивается с атмосферным. Из закона Рауля: над раствором давление насыщенного пара растворителя ниже, чем у чистого растворителя.

$$p_1 = (1 - x_2)p_1^0 \quad p_1^0 = p_0 \quad p_0 - p_1 = x_2 p_0$$

p_0 – атмосферное давление.

Тогда и температура кипения раствора должна быть выше температуры кипения чистого растворителя.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для испарения

$$T'_0 - T_0 \approx \frac{(p_0 - p_1)RT_0^2}{\lambda_{исп} p_0} \approx x_2 \frac{RT_0^2}{\lambda_{исп}} \quad \leftarrow \quad \frac{dp}{dT} \approx \frac{p_0 - p_1}{T'_0 - T_0} \approx \frac{\lambda_{исп} p_0}{RT_0^2}$$

Эбулеоскопическая постоянная

Опять коллигативность.

Замерзание растворов

В растворах взаимодействие между молекулами растворителя ослаблено. Поэтому раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Модель: осмотическое давление вычитается из общего давления в растворителе, и это уменьшение давления по уравнению Клапейрона-Клаузиуса приводит к понижению температуры замерзания.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\lambda_{nl}}{T(\tilde{V}_{тв.тело} - \tilde{V}_{p-p})} \quad (\lambda_{nl} > 0) \quad \frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{-\pi}{T'_{nl} - T_{nl}}$$

Замерзшего раствора не существует из-за того, что растворитель и растворенное вещество выпадают в разные фазы. Тогда

$$\tilde{V}_{тв.тело} = 0$$

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса здесь:

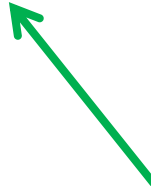
$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{-\pi}{T'_{nl} - T_{nl}} = \frac{\lambda_{nl}}{T_{nl} \tilde{V}_{p-p}}$$

Подставляем уравнение Вант-Гоффа

$$\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}_{p-p}}$$

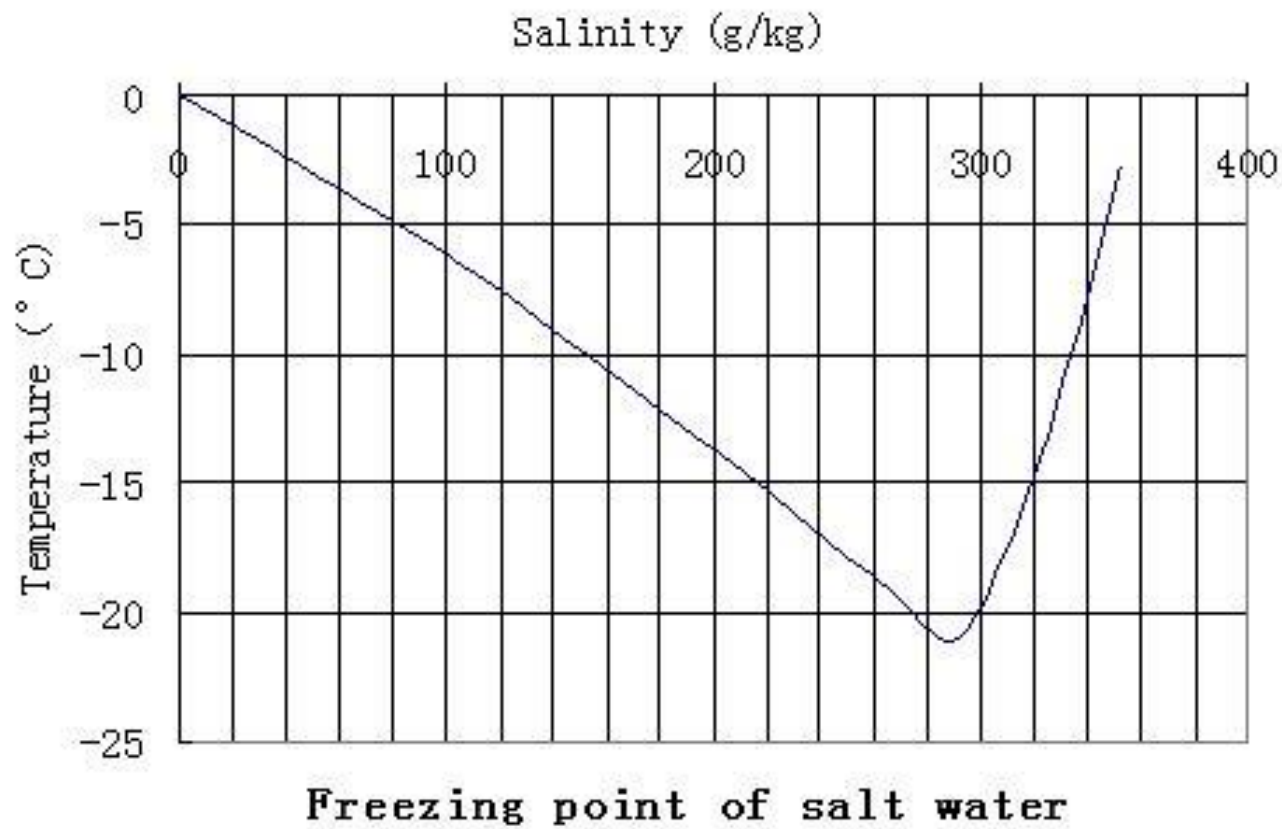
$$-x_2 \frac{RT_{nl}}{\tilde{V}_{p-p} (T'_{nl} - T_{nl})} = \frac{\lambda_{nl}}{T_{nl} \tilde{V}_{p-p}}$$

$$T'_{пл} - T_{пл} = -x_2 \frac{RT_{пл}^2}{\lambda_{пл}}$$



Опять коллигативность.

Криоскопическая постоянная



Коллигативность идеальных (разбавленных) растворов – свойства определяются только мольной концентрацией растворенного вещества, но не зависят от его типа.

- Понижение поверхностного натяжения при адсорбции ПАВ $\sigma_0 - \sigma = \frac{NkT}{\Sigma}$
- Давление паров над раствором (закон Рауля) $p_1 = (1 - x_2)p_1^0$
- Осмотическое давление (формула Вант-Гоффа) $\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}}$
- Кипение растворов $T'_0 - T_0 = x_2 \frac{RT_0^2}{\lambda_{23}}$
- Замерзание растворов $T'_m - T_m = -x_2 \frac{RT_m^2}{\lambda_{12}}$

В газе $\nu = \frac{M}{\mu}$

В растворе

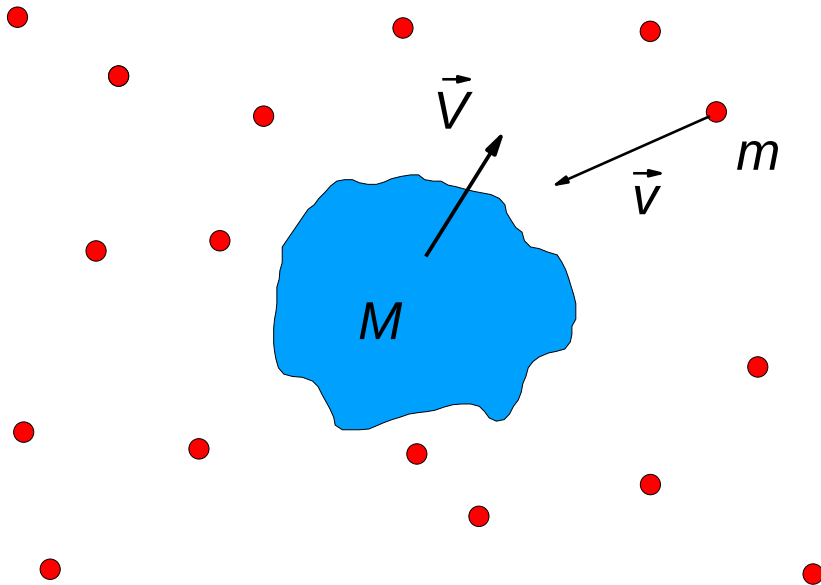
$$X_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{\frac{M_2}{\mu_2}}{\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2}}$$

Свойство коллигативности используют для определения молекулярного веса растворенного вещества, если его нельзя перевести в газовую фазу (белки, полимеры и др.). Надо лишь найти подходящий растворитель.



Природа коллигативности

В разбавленных растворах движение молекул растворенных веществ аналогично движению молекул в идеальном газе.



$$\frac{M\overline{V^2}}{2} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$$

Парциальное давление молекул в газе зависит только от их концентрации:

$$p = v \frac{RT}{V}$$

Формула Вант-Гоффа аналогична уравнению идеального газа

$$\pi = v_2 \frac{RT}{V}$$