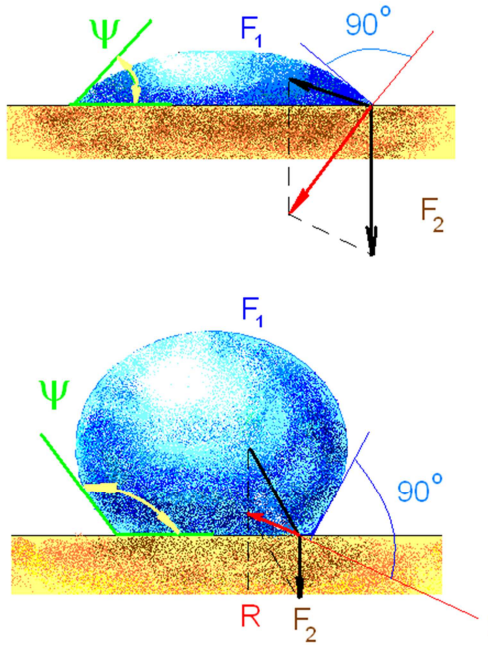


13. Течности – мокрене, капиларни ефекти. Адсорбция. Повърхностно активни вещества. Влажност на въздуха. Разтвори: Закони на Раул.

13.1. Мокрене.

Повърхностно напрежение имаме не само на повърхността на течностите, но и при техния контакт с други течности или твърди тела. В тези случаи повърхностната енергия се определя от разликата между енергията на молекулите на границата и тази на молекулите в обема на съответните фази. Големината на свободната енергия на границата между двете фази зависи от свойствата на всяка от тях.



Фигура 1

Молекулите на течност, поставена върху повърхността на твърдо тяло, изпитват привличане. Поради това възниква повърхностно напрежение на границата между тялото и течността.

Експериментално е наблюдавано, че поставената върху твърда повърхност капка може да заема различна форма. Тя зависи от свойствата на конкретната течност, твърдо тяло и в допълнение и от средата, в която се намират двете.

В гравитационното поле на Земята, капката се стреми винаги да заеме такова положение и форма, че нейният център на тежестта да е възможно най-ниско. Това води в определени случаи до разтичането на течността. От друга страна, кохезионните сили и тези на повърхностно напрежение, се стремят да минимизират повърхностната енергия, което води до намаляване на повърхността на капката.

Конкуренцията между тези два процеса определя крайната форма на течността.

Процесът на самопроизволно увеличаване на повърхността на контакта твърдо

тяло-течност или течност-течност се нарича **РАЗТИЧАНЕ**.

За да дадем по-ясна представа какво точно се случва на границата между две среди нека разгледаме два характерни случая (**Фиг.1**). Нека мислим, че разглеждаме молекула, която е на границата капка течност-твърдо тяло. От една страна тази молекула е привличана обратно към обема на течността (кохезионни сили), а от друга страна и действа силата на тежестта и привличане от молекулите на твърдото тяло. Кохезионната сила F_1 е насочена по ъглополовящата на ъгъла между допирателната към повърхността на капката в мястото на контакта и повърхността на твърдото тяло (ψ). Ъгълът ψ се нарича **КОНТАКТЕН ЪГЪЛ**. Втората резултантна сила е насочена перпендикулярно на повърхността на контакта (F_2), като тя включва и силата на тежестта. Стремелът на капката във всеки случай е да разположи повърхността си по направление перпендикулярно на резултантната (на F_1 и F_2) сила R .

Този стремеж ще доведе до разтичане на капката, когато резултантната сила е в направление, както е показано на горната част на **Фиг.1**. В този случай силата F_2 е по-голяма от F_1 и ъгълът ψ е остър (или достига до 90°). Течности, при които контактният ъгъл е:

$$0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$$

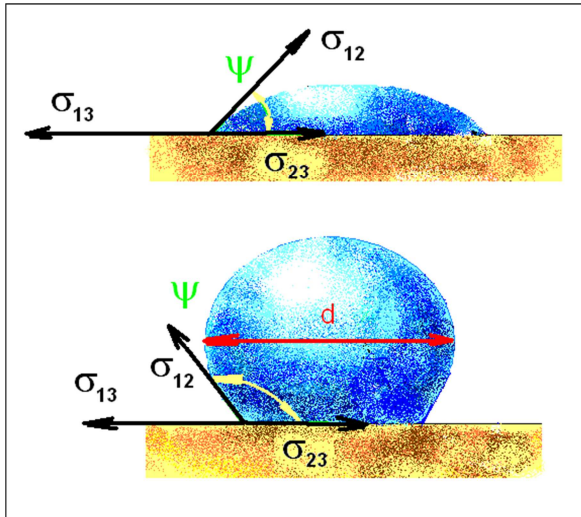
се наричат **МОКРЕЩИ**. Ако ъгълът е точно 0 градуса, то течността се разтича и образува мономолекулярен слой.

Друг е случаят, когато капката образува контактен ъгъл по-голям от 90 градуса. Тогава кохезионните сили са по-силни и капката запазва форма, близка до сферичната. Течности, при които:

$$\frac{\pi}{2} < \psi \leq \pi$$

се наричат **НЕМОКРЕЦИ**. При течности, при които $\psi = \pi$ става пълно немокрене.

Количествено тези процеси могат да бъдат обяснени ако разгледаме повърхностните напрежения между течност-газ (σ_{12}) твърдо тяло-газ (σ_{13}) и течност-твърдо тяло (σ_{23}). Двата характерни случая са показани на **Фиг.2**.



Фигура 2

Напрежението 13 се стреми да разтегне капката, напрежението 12 се стреми да запази сферичната форма. Тогава напрежението 23 определя резултантната, тъй като ако ъгълът ψ е по-малък от 90 градуса компонентата на напрежението по X ще се сумира с това по 23, а в противен случай ще се сумира с 13. Когато системата е в равновесие:

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \psi$$

Това уравнение е било получено от Юнг. Можем да направим преобразуване на израза до:

$$B = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} = \cos \psi$$

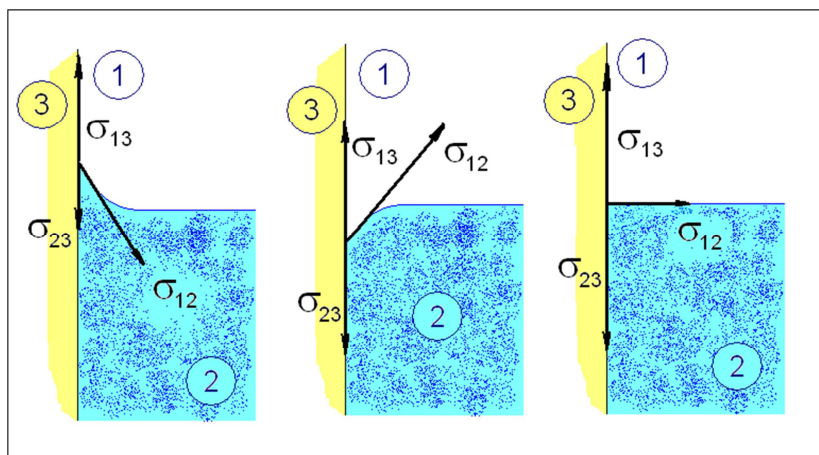
Величината **B** е критерий за

степента на мокрене на дадена течност.

Както се вижда, степента на мокрене зависи от свойствата на средите, които се намират в контакт. Следователно една и съща течност може да бъде мокреца или немокреца в зависимост от другата среда. Например водата е мокреца, поставена в контакт с хартиена носна кърпичка и немокреца, ако я поставим върху восък. Ако пък поставим живак върху стъкло се наблюдава немокрене. Същият живак обаче мокри повърхността на желязото.

13.2. Капилярни явления.

Както вече говорихме в някои от предишните лекции, видът на повърхността на течност, при допира ѝ с повърхност, се определя от кохезионните и адхезионните сили на взаимодействие между

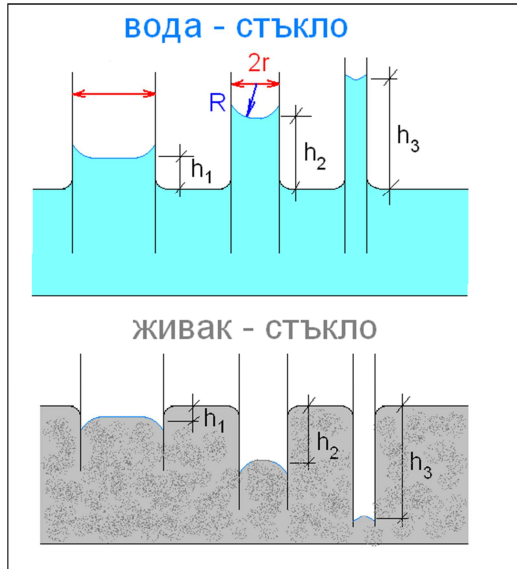


Фигура 3

двете среди. На **Фигура 3** са показани трите възможни случая, като в допълнение влияние оказва и третата среда т.е. ако имаме вода в стъклена чаша, то роля ще окаже и въздухът. Следователно имаме 3 среди: 1) газ, 2) течност и 3) твърдо тяло. Когато напрежението σ_{13} е по-голямо от σ_{23} и напрежението течност-газ е насочено към обема на течността, закривянето е нагоре. Ако напрежението σ_{13} е по-малко от σ_{23} и напрежението течност-газ е насочено навън от обема на

течността, то закривянето е надолу. Ако напреженията се уравниават, то течността ще има гладка хоризонтална повърхност. Самата повърхност се нарича **МЕНИСК**.

Наличието на напрежение на повърхността води до интересен феномен, наречен **КАПИЛЯРНОСТ**. Например вода, поставена в тънка стъклена тръбичка (**КАПИЛЯРКА, имаща диаметър от порядъка на части от милиметър**) се издига над нивото на течността в основния съд (**Фиг.4**). Колкото по-малък е размерът на капилярката, толкова по-високо ще се издигне течността. Ако пък поставим живак в стъклена тръбичка, то нивото му ще спадне под общото ниво на течността и колкото по-малък е диаметърът на капилярката, толкова по-ниско ниво ще достигне живакът (**Фиг.4**).



Фигура 4

Когато разглеждаме повърхността на течност, намираща се в тясна капилярка, можем да използваме формулата на Лаплас, като двата радиуса на кривина са еднакви. Нека ги означим в R (**Фиг.5**). От формулата на Лаплас получаваме стойност на повърхностното налягане:

$$p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \frac{2\sigma}{R}, \text{ където}$$

σ е повърхностното напрежение.

Това повърхностно налягане ще се уравни от хидростатичното ($\rho \cdot g \cdot h$), като:

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho \cdot g \cdot h, \text{ където}$$

ρ е плътността на течността;

g е земното ускорение;

h е височината на издигане/ смъкване на течността.

Както се вижда от формулата, ако повърхността е вдлъбната, то капилярното налягането е насочено нагоре. Тогава общото налягане над течността намалява. За да се уравни системата, течността се изкачва нагоре. Когато кривината е изпъкнала, повърхностното налягане е насочено към обема на течността и за да бъде намалено общото налягане течността спада.

Нека изразим височината на течността:

$$h = \frac{2\sigma}{R \cdot \rho \cdot g}$$

От построението на **Фиг. 5** се вижда, че връзката между радиуса на капилярката и радиуса на кривината на повърхността е:

$$R = \frac{r}{\cos \psi}$$

Тогава за височината на изкачване получаваме окончателно:

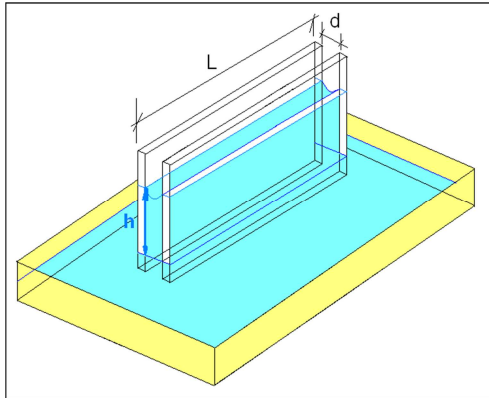
$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \psi}{r \cdot \rho \cdot g}$$

Този извод показва, че височината зависи от ъгъла на мокрене, от повърхностното напрежение на течността, и от радиуса на капилярката. Когато намаляваме радиуса, ще се увеличи височината.

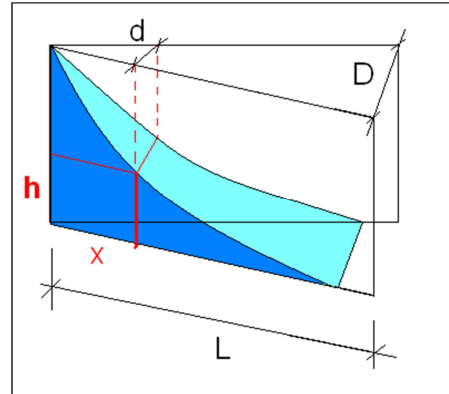
Капилярни явления се наблюдават и в случаите, когато потопим в течност две успоредни пластинки, намиращи се на малко разстояние (**Фиг.6**). В този случай налягането на мениска е:

$$p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\sigma}{R}, \text{ като}$$

само в едната посока имаме закривяване и формата на повърхността е цилиндрична.



Фигура 6



Фигура 7

Тогава формулата за височината на изкачване на мокреща течност ще е:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \psi}{\rho \cdot g \cdot d}, \text{ където}$$

d е разстоянието между пластинките.

Ако пластинките не са успоредни, а образуват клинообразна междина (**Фиг.7**), то:

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot D}{2L \cos \psi} x$$

13.3. Адсорбция.

Адсорбцията представлява процес на привличане на молекулите на газ или течност от повърхността на дадено вещество. Подложката, върху която се отлагат молекулите се нарича **АДСОРБЕНТ**, а молекулите на веществото, което се отлага се нарича **АДСОРБАНТ**.

Този феномен води началото си отново от повърхностните свойства на веществата. Наличието на допълнителна енергия на границата между две среди е обусловено от действието на дисперсионни, индукционни и ориентационни сили. Поради това повърхността може да се разглежда като „универсален магнит“, който притегля към себе си намиращите се в близост молекули.

При попадането си върху повърхността на адсорбента, молекулите се удрят в нея и спират. Те губят част от енергията си, която се отделя във вид на топлина. Топлината на адсорбция съвпада с енергията на дисперсионните сили. Такава адсорбция се нарича **ФИЗИЧЕСКА** (ван-дер-Ваалсова). Когато поглъщането на дадено вещество е свързано в образуването на химично съединение адсорбцията се нарича **ХЕМИСОРБЦИЯ**. Пример за такъв процес е патинирането на медни и други метални предмети.

Адсорбирането зависи от два взаимно-конкуриращи се процеса – на привличане на молекулите и на топлинното им движение. Първият процес се стреми да концентрира еднаквите молекули на повърхността, докато топлинното движение се стреми да ги разпредели равномерно в обема. Количествено адсорбцията се характеризира с масата или молекулите вещество, намиращи се на единица повърхност.

Процесът адсорбция не бива да се бърка в процеса **АБСОРБЦИЯ**. Вторият е свързан с поглъщане на молекули **в обема**.

Адсорбцията и абсорбцията са **СОРБЦИОННИ ПРОЦЕСИ**. Обратните явления също се наблюдават, като те носят общото название **ДЕСОРБЦИЯ**.

13.4. Повърхностно активни вещества

Повърхностното напрежение на течностите зависи не само от параметрите на състоянието му, но и от наличието на разтворими примеси. Например при добавяне на примеси можем да понижим повърхностното напрежение. Този факт може да се обясни с помощта на принципа за минимизиране на енергията:

$$F_{\min} = \sigma \cdot S_{\Pi}$$

За разлика от случая на образуване на сферична капка, при свободното падане на вода във въздух, тук площта на контакт се запазва непроменена ($S_{\Pi} = \text{const}$), но енергията се минимизира чрез намаляване на повърхностното напрежение (σ). Веществото, което ще допринесе за намаляване на повърхностното напрежение не е нужно да се разпределя в обема на течността, а да се разположи в повърхностния слой.

Това можем да обясним по следния начин: нека молекулите на ПАВ (означаваме ги с А) си взаимодействат със сила F_{AA} . Ако тези сили са по-слаби от тези на разтворителя (означаваме ги с В) F_{BB} т.е.

$$F_{AA}^{ПАВ} < F_{BB}^{течност}$$

тогава

$$F_{AB} < F_{BB}^{течност}$$

Доколкото капилярното налягане се определя от това, че молекулите на повърхността налягат обема, то щом взаимодействията на повърхността са по-слаби, молекулите от нея няма да могат да „потънат“ в обема. Бихме могли да обясним този феномен с факта, че молекулата на течността ще предпочете да се доближи до друга молекула отново от течността. Новата молекула също иска да се доближи до друга молекула на течността и така постепенно молекулите на ПАВ биват изхвърлени от обема на течността. Те се натрупват по повърхността.

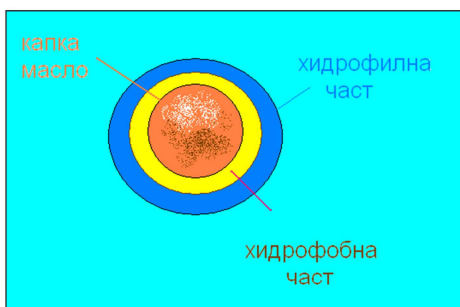
Според механизма на действие разтворите на ПАВ се разделят на 4 основни групи:

- 1) вещества, проявяващи повърхностна активност на границата течност-газ и по-специално вода-въздух (такъв е например спирта във вода);
- 2) вещества, проявяващи повърхностна активност на границата между несмесваеми течности или течност-твърдо тяло. Такива вещества се наричат **ДИСПЕРГАТОРИ**;
- 3) вещества, които образуват гелообразни структури в адсорбционния слой и в разтвора. Такива вещества предотвратяват коагулацията (натрупването на частици) в разтвора, като по този начин стабилизират разтворите. Оттам идва и тяхното наименование – **СТАБИЛИЗАТОРИ**;
- 4) перилни и миещи препарати – те имат свойствата от 1 до 3.

Способността им да се задържат на повърхността се определя, както вече казахме от

техните сили на взаимодействие. Те пък се определят от строежа на молекулите им. ПАВ се състоят обикновено от сравнително дълги молекули, съставени от поредица въглеродни атоми. Едният им край се свързва добре с вода, а другият например с мазнини.

Когато такова вещество попадне върху мръсната дреха, то онази част (**хидрофобна**) се свързва с мазното петно. Другата част (**хидрофилна**) се насочва към водните молекули. По този начин се образува капсула, в центъра на която се намира мазнината, която вече не е свързана с тъканта на дрехата (**Фиг.8**).



Фигура 8

13.5. Влажност на въздуха.

Влажността на въздуха е много съществена за нашия живот. От нея зависят качествата на земеделските култури например. Тя влияе и на нашата работоспособност, както и на здравето ни.

В музеите произведенията на изкуството се съхраняват при точно определена стойност на тази величина. Това забавя процесите на разрушаване.

Количеството на водните молекули във въздуха се променя в зависимост от редица фактори. Например температура, близост до естествени или изкуствени водни източници, наличие на растителност и други.

За да охарактеризираме количествено водното съдържание във въздуха можем да използваме различни критерии:

- можем да оценим парциалното налягане на водните пари;
- можем да намерим **АБСОЛЮТНАТА ВЛАЖНОСТ**, f . Тя се дефинира, като **масата на водните пари в един кубичен метър въздух при дадена температура**;
- можем да работим и с **ОТНОСИТЕЛНА ВЛАЖНОСТ**

$$r = \frac{f(T)}{f_{\max}(T)} \cdot 100 [\%], \text{ където}$$

f е влажността при дадена температура;

f_{\max} е максималната влажност за същата температура. Тя съответства на налягането на наситените пари.

При по-високи температури, максималното количество водни пари е по-голямо. Ако внезапно температурата на въздуха намалее, то се наблюдават явления като роса, сняг или дъжд. Те са резултат от факта, че при по-ниска температура максималното количество водни пари е по-малко и излишъка влага във въздуха кондензира.

13.6 Разтвори: Закони на Раул.

Две или повече вещества, смесени на атомно (или молекулно) ниво, като относителните им количества не се намират в определени съотношения по между си и могат да се менят в известни граници, образуват **РАЗТВОР**.

Ако едно от веществата в сместа е в преобладаващо количество, това вещество се нарича **РАЗТВОРИТЕЛ**, а останалите – **РАЗТВОРЕНИ ВЕЩЕСТВА**.

Ще разгледаме основните свойства на бинарните течни разтвори – състоят се само от две вещества – течен разтворител и разтворено вещество. Количествена характеристика за състава на един разтвор е неговата **КОНЦЕНТРАЦИЯ**, която може да се дефинира по различни начини, като например:

- Отношението на масата на разтвореното вещество към цялата маса на разтвора, изразено в проценти, което се нарича **МАСОВА** концентрация;
- Отношението на броя на молекулите на разтвореното вещество към общия брой молекули на разтвора, изразено в проценти, което се нарича **МОЛАРНА** концентрация;
- Концентрацията на течните разтвори много често се характеризира чрез масата на разтвореното вещество в 1L разтворител и се измерва в единици g/L.

Наред с температурата и налягането, концентрацията е основен параметър на състоянието на разтворите. Някои вещества се разтварят едно в друго в неограничени количества, напр. вода и спирт. Други вещества обаче се разтварят в течности само до определена максимална концентрация. Разтвор, съдържащ най-голямото количество вещество, което може да се разтвори в него, се нарича **НАСИТЕН РАЗТВОР**. Наситеният разтвор се намира в термодинамично равновесие с чистото разтворяемо вещество, защото по-нататъшното разтваряне е невъзможно. Концентрацията на наситения разтвор характеризира способността на дадено вещество да се разтваря в даден разтворител, поради което тя се нарича **РАЗТВОРИМОСТ** на веществото.

Процесът на разтваряне е свързан с поглъщане или отделяне на топлина, което се дължи на взаимодействието между молекулите на разтвореното вещество и молекулите на разтворителя. Енергията, необходима за разкъсване на връзките между молекулите на веществото, което се разтваря, намалява вътрешната енергия на разтворителя и това води до понижаване на температурата на системата. Този ефект се наблюдава обикновено при разтваряне на различни соли във вода. Понякога обаче разтварянето води до повишаване на температурата на разтвора, напр. при добавяне на сярна киселина във вода. В този случай възникват значителни сили на привличане между молекулите на разтворителя и молекулите на разтвореното вещество, под действието на които те образуват особени комплекси. Отделената при това взаимодействие топлина е причина за повишаването на температурата на разтвора.

Количеството топлина, което се поглъща или отделя при разтваряне на 1mol вещество, се нарича **ТОПЛИНА НА РАЗТВАРЯНЕ**. Разтворимостта обикновено зависи от температурата. Ако при разтварянето се поглъща топлина, при повишаване на температурата разтворимостта се увеличава. Ако се отделя топлина, повишаването на температурата води до намаляване на разтворимостта.

За някои вещества зависимостта на разтворимостта от температурата е много силна. Например при температура 20°C в 1L вода се разтварят най-много 2kg захар, а при температура 80°C разтворимостта на захарта е значително по-висока – 3,6kg/L.

Разтвори, при образуването на които няма топлинен ефект, се наричат **ИДЕАЛНИ РАЗТВОРИ**. Условието един бинарен разтвор да бъде идеален е трите вида взаимодействия (между молекулите на разтворителя, между молекулите на разтвореното вещество и между молекулите на разтворителя и молекулите на разтвореното вещество) да са еднакви. Някои реални разтвори, например бензол в толуол и метилов спирт (CH₃OH) в етилов спирт (C₂H₅OH), са много близки до идеалните. При достатъчно ниска концентрация на разтвореното вещество много реални разтвори могат да се разглеждат като идеални.

13.6.1. Закопи на Раул

Много свойства на разтворите, дори при малка концентрация на разтвореното вещество, се различават от свойствата на чистия разтворител. Ще се спрем на някои от тях. Да разгледаме идеален разтвор на нелетливо вещество (например захар) във вода. Поради наличието на разтвореното вещество броят на молекулите на разтворителя в разтвора е по-малък, отколкото би бил в чист разтворител. Това води до по-ниско налягане на наситените пари на разтворителя над разтвора в сравнение с налягането на наситените пари над чистия разтворител (при една и съща температура). Налягането на наситените пари на разтворителя над разтвора трябва да е пропорционално на концентрацията на разтворителя в разтвора. Да означим с N_a и N_b броя на молекулите на разтворителя (A) и на разтвореното вещество (B). Тогава съгласно **ЗАКОНА НА РАУЛ** налягането на наситените пари на разтворителя над разтвора ще бъде:

$$P_A = P_0 \frac{N_a}{N_a + N_b}, \text{ където}$$

P_0 е налягането на наситените пари над чистия разтворител при същата температура, а отношението

$$\frac{N_a}{N_a + N_b}$$

представява моларната концентрация на разтворителя.

Използвайки горното можем да определим относителното изменение на налягането на наситените пари на разтворителя:

$$\frac{P_0 - P_A}{P_0} = \frac{N_b}{N_a + N_b}$$

което се оказва равно на моларната концентрация на разтвореното вещество.

Следствие на това намаляване на налягането на наситените пари е изменението на температурата на кипене на разтвора в сравнение с температурата на кипене на чистия разтворител. Поради това разтворът трябва да се нагрее до по-висока температура, отколкото чистия разтворител, за да се изравни налягането на наситените пари с външното налягане. Следователно температурата на кипене на разтвора е по-висока от температурата на кипене на чистия разтворител.

Тази зависимост е изследвана от Бекман и е известна като **ЗАКОН НА БЕКМАН** и гласи, че **повишаването на температурата на кипене на разтвора в сравнение с чистия разтворител е право пропорционално на моларната концентрация на разтвора:**

$$\Delta T_k = E \cdot C_\mu, \text{ където}$$

E - е ебулиоскопска константа - специфична за даден разтворител и не зависи от природата на разтвореното вещество и от температурата;

C_μ - е моларна концентрация. Изразява се в молове разтворено вещество, съдържащи се в 1000g разтворител.

Разликата в температурите на кипене на компонентите на един разтвор дава възможност за тяхното разделяне. Разтвори или друг вид смеси от летливи или трудно летливи вещества се

разделят чрез отдестилиране на летливите вещества. Смеси от две или повече течности се разделят чрез т.нар. фракционна дестилация. Използва се фактът, че обикновено парите над сместа са обогатени по отношение на по-летливото вещество. Когато разликата в температурите на кипене на две течности е по-малка от 50-60°C, те се разделят чрез многократна дестилация или ректификация. Така например чрез ректификация на нефта се получава бензин, керосин, газьол, смазочни масла и други нефтопродукти.

Наличието на разтворено вещество затруднява не само кипенето на разтворите, но и тяхната кристализация. Да проследим процеса на кристализация на разтвор на соли във вода. При понижаване на температурата на разтвора започват да се образуват първите ледени кристалчета. Това води до увеличаване на относителния брой молекули на разтвореното вещество, кристализацията на водата се затруднява и температурата на кристализация се понижава. Ако температурата на разтвора не продължи да се понижава, кристализацията спира. При по-нататъшно понижаване на температурата образуването на кристалчета лед продължава, като при някаква температура разтворът става наситен. Целият наситен разтвор замръзва при тази температура, като се образува смес от кристалчета лед и кристалчета на разтворените соли (солите не се разтварят в леда). Следователно процесът на кристализация на разтворите протича в широк температурен интервал. С увеличаване на концентрацията на разтвора T_3 се понижава. Тази зависимост е изследвана от Раул, който установява че **понижаването на T_3 на разтвора е право пропорционално на моларната му концентрация:**

$$\Delta T_3 = K \cdot C_{\mu}, \text{ където}$$

K е криоскопска константа. Тя е специфична за съответния разтворител и не зависи от природата на разтвореното вещество и от температурата. При разтварянето на 1mol произволно избран неелектролит в 1000g разтворител T_3 на разтвора се понижава с толкова градуса, колкото е числената стойност на криоскопската константа.

Като обобщава установените от него и от други учени зависимости за разтворите, Раул формулира закон, известен като **ВТОРИ ЗАКОН НА РАУЛ**. Той гласи, че **разтвори с еднаква моларна концентрация са с еднакви изменения в температурата на кипене и на замръзване.**

Понижаването на T_3 и повишаването T_k на разтворите дават възможност за бързо и точно определяне на относителната молекулна маса на разтвореното вещество. Тези методи се наричат общо криоскопия и ебулиоскопия. Въз основа на казаното по-горе може да се направи следното обобщение:

Повишението на T_k и понижението на T_3 на разтворите в сравнение със съответните температури при чистия разтворител са пропорционални на концентрацията на разтворите. Това свойство на разтворите намира широко приложение в практиката.

Етиленгликолът е основен компонент на антифриза, който се използва в автомобилните двигатели. При добавянето му към вода T_3 на получения разтвор се понижава и той не замръзва през зимата. През лятото етиленгликолът препяства кипенето на течността, която охлажда двигателя, тъй като повишава температурата ѝ на кипене.