

## №14-СӨЖ

### Ерітінді – газ шекаралық бөлу қабатындағы беттік құбылыс.

Беттің майысуы  $H$  берілген нүктеде беттің ауданының көлем бойынша туындысымен анықталады:

$$H = \frac{1}{2} \cdot \frac{dS}{dV}$$

немесе келесі қатынас көмегімен

$$H = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Сфералық бөлшектер үшін

$$H = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{r} = \frac{1}{r}, \quad \frac{dS}{dV} = \frac{2}{r}$$

Беттік қабат молекулалары екі фаза молекулаларымен де әрекеттеседі, нәтижесінде беттік қабаттағы молекулалық күштер көбірек әрекеттесетін фаза ішіне қарай бағытталады. Бетті кішірейтуге тырысатын беттік керілу пайда болады.

Беттік керілуді молекуланың көлемінен беттік қабатқа өту энергиясы немесе бірлік беттің түзілу жұмысы деп қарастыруға болады:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p,T,n}$$

Беттік қабаттың ішкі (толық) энергиясы Гиббс – Гельмгольц теңдеуімен байланысқан:

$$U_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$$

немесе

$$U_s = \sigma + q_s$$

$q_s$  – бірлік беттің түзілу жылуы.

Жүйенің беттік Гиббс энергиясын азайтуға тырысуы фаза аралық беттік өздігінен кішіреюінен (пішіні мен майысуының өзгеруі, коагуляция, коалесценция т.б. процестер) және беттік керілудің кішіреюінен (адсорбция, адгезия, ылғалдану процестері, электр потенциалының пайда болуы т.б.) байқалады.

Беттің майысуының өзгеруі денелерде ішкі қысымының өзгерісін тудырады. Беті майысқан және тегіс сұйық ішіндегі қысымда айырмасы  $\Delta p$  капиллярлық қысым деп аталады. Лаплас теңдеуі капиллярлық қысым мен беттің майысуы арасындағы байланысты көрсетеді:

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}$$

Беттің майысуы өзгеруімен зат үстіндегі бу қысымы да өзгереді. Кельвин – Томсонның капиллярлық конденсация теңдеуі бойынша:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{\sigma \cdot V_M}{RT} \cdot \frac{dS}{dV}$$

$p, p_s$  – майысуы бар және тегіс беттер үстіндегі қаныққан бу қысымы;  $V_M$  – конденсерленген күйдегі заттың мольдік көлемі;  $R$  – универсал газ тұрақтысы.

Егер сұйық немесе қатты дене басқа сұйықпен немесе қатты денемен жанасатын болса, олардың арасында адгезия байқалады.

Адгезия жұмысы Дюпре теңдеуімен анықталады

$$W_A = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$$

$\sigma_{2,1}$  –

$\sigma_{3,1}$  –

$\sigma_{2,3}$  –

Сұйық және басқа конденсерленген фаза арасындағы әрекеттесу шеткі бұрыш  $\theta$  көмегімен анықталады.

Юнг теңдеуі:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}}$$

Адгезия жұмысы:

$$W_A = \sigma_{2,1}(1 + \cos \theta)$$

Сондай – ақ беттік керілуі төмен заттардың беттік қабатта өздігінен жиналуы адсорбция нәтижесінде  $\sigma$  азаяды.

Адсорбция шамасын екі әдіспен өрнектейді. Беттің аудан бірлігіне немесе адсорбент масса бірлігіне келетін беттік қабаттағы заттық мөлшері ретінде анықталады:

$$A = \frac{C_s \cdot V_s}{S} = C_s h$$

$C_s$  – беттік қабаттағы компонент концентрациясы;  $V_s$  – беттік қабат көлемі;  $h$  – қалыңдығы.

Адсорбция шамасын  $\Gamma$  көлемдік фаза көлеміндегі мөлшерімен салыстырғанда беттік қабаттағы компоненттің артық мөлшерімен анықталады ( артық адсорбция ):

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_v)}{S}$$

немесе

$$\Gamma = \frac{V(C_o - C_v)}{S}$$

$A$  және  $\Gamma$  адсорбция шамалары арасындағы байланысы:

$$\Gamma = A - C_v h$$

$C_s \gg C_v$  жағдайда  $C_v$  ескермеуге болады  $A \approx \Gamma$ .

Ерітінді компоненттерінің адсорбция шамасы мен беттік керілу өзара Гиббстің адсорбция теңдеуімен байланысқан:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

$\mu_i$  – компоненттің химиялық потенциалы.

Бинарлы ерітіндіде адсорбат концентрациясы аз болса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Мысал №3: 293К– де сынаптың шыныға адгезия жұмысын  $W_A$  есептеңіз. Шеткі бұрыш  $\theta = 130^\circ$ . Сынаптың беттік керілуі  $\sigma = 475 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$ . Сынаптың шыны бетінде жайылу коэффициентін табыңыз.

Шығарылуы: Дюпре – Юнг теңдеуі бойынша:

$$W_A = \sigma_{c,\Gamma} (1 + \cos \theta) = 475 \cdot (1 + \cos 130^\circ) = 171 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}$$