

Произведение  $2l \cdot dx$  представляет собой увеличение площади свободной поверхности жидкой пленки  $dS$ . Поэтому

$$dA' = \alpha \cdot dS. \quad (14.8)$$

Полная работа  $A'$ , совершаемая внешними силами при изменении площади поверхности пленки от  $S_1$  до  $S_2$ , будет равна

$$A' = \int_{S_1}^{S_2} \alpha \cdot dS. \quad (14.9)$$

В случае изотермического изменения площади  $\alpha = \text{const}$  и

$$A'_{\text{изот}} = \alpha(S_2 - S_1). \quad (14.10)$$

Подставив это выражение в (14.7), получим

$$F_2 - F_1 = \alpha(S_2 - S_1). \quad (14.11)$$

Изменение свободной энергии поверхностного слоя жидкости равно произведению ее коэффициента поверхностного натяжения на изменение площади поверхности.

Из (14.11) следует, что

$$F = \alpha S. \quad (14.12)$$

Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения численно равен свободной энергии поверхностного слоя, площадь которого равна единице. Поэтому его можно измерять в системе СИ — в Дж/м<sup>2</sup>, а в системе СГС — в эрг/см<sup>2</sup>.

## § 14.5. Поверхностно-активные вещества. Адсорбция

1. Растворение в жидкости различных добавок вызывает изменение поверхностного натяжения. Это особенно заметно в тех случаях, когда силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя сильно отличаются от сил взаимодействия между молекулами растворителя. Если последние больше первых, то молекулы растворенного вещества, слабо взаимодействующие с молекулами растворителя, «выталкиваются» последними в поверхностный слой. Концентрация молекул растворенного вещества в поверхностном слое будет больше концентрации их в объеме жидкости.

Вещества, собирающиеся в поверхностном слое при растворении их в жидкости, называют **поверхностно-активными веществами**, а явление повышенной концентрации молекул этих веществ в поверхностном слое растворителя называют **адсорбцией**. Адсорбция молекул газа или жидкости может происходить также и на поверхности твердого тела, контактирующего с газом или жидкостью (например, на по-

верхности активированного угля). Поверхностно-активными веществами по отношению к воде являются многие органические вещества: жирные кислоты, их соли, спирты, эфиры и др. Поверхностно-активные вещества вызывают уменьшение поверхностного натяжения.

Если силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя больше сил взаимодействия между молекулами растворителя (например, в случае раствора сахара в воде), то наблюдается обратное явление — концентрация молекул растворенного вещества в поверхностном слое оказывается меньшей, чем в остальном объеме раствора. Такое явление называют **отрицательной адсорбцией**.

2. Поверхностно-активные вещества практически полностью концентрируются в поверхностном слое растворителя. Такая картина наблюдается, например, при введении в воду жирных кислот. Молекулы этих кислот представляют собой длинную цепочку, концы которой по-разному взаимодействуют с молекулами воды. Конец, содержащий группу  $\text{COOH}$ , сильно взаимодействует с молекулами воды (гидрофильный конец молекулы жирной кислоты). Конец, содержащий группу  $\text{CH}_3$ , слабо взаимодействует с молекулами воды (гидрофобный конец молекулы). Поэтому молекулы жирных кислот, выталкиваясь в поверхностный слой воды, располагаются в нем вертикально так, что концы с группой  $\text{COOH}$  оказываются погруженными в воду, а концы с группой  $\text{CH}_3$  торчат наружу.

Если концентрация жирной кислоты в воде столь мала, что площадь свободной поверхности, приходящаяся на одну молекулу жирной кислоты, значительно меньше поперечного сечения этой молекулы, приблизительно равного  $(2 \div 2,4) \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ , то поверхностное натяжение практически равно поверхностному натяжению чистой воды. По мере увеличения содержания жирной кислоты в воде концентрация молекул кислоты в поверхностном слое возрастает до тех пор, пока они не образуют сплошной мономолекулярный слой. При этом поверхностное натяжение уменьшается. Дальнейшее увеличение количества жирной кислоты приводит к возникновению двух и большего числа мономолекулярных слоев, а коэффициент поверхностного натяжения приближается к его значению для жирной кислоты.

3. Адсорбция в поверхностном слое сопровождается увеличением его вязкости. Это объясняется тем, что погруженные в растворитель активные концы молекул адсорбированного вещества притягивают к себе молекулы растворителя, концентрируя молекулы жидкости около себя. Увеличение вязкости поверхностной пленки приводит к повышению ее прочности. Так, например, вязкость тонких пленок мыльной воды значительно больше вязкости чистой воды, благодаря чему эти пленки обладают сравнительно большой устойчивостью. Мыльные пузыри могут скользить один вдоль другого, не сливаясь. Этим объясняется также устойчивость пены.

4. Поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в технике резания металлов, бурения горных пород, флотационных

процессов и т. д. Адсорбируясь на поверхности металла или горной породы, молекулы поверхностно-активных веществ проникают внутрь микротрещин. Адсорбированный слой способствует дальнейшему развитию трещин в глубь тела. Поэтому разрушение твердого тела в присутствии поверхностно-активных веществ происходит при меньших внешних усилиях.

### § 14.6. Смачивание и капиллярные явления

1. Опыты показывают, что свободная поверхность жидкости около стенок сосуда, вообще говоря, искривлена и имеет вид, изображенный на рис. 14.2: Искривленную свободную поверхность жидкости называют **мениском**. Для характеристики мениска вводят **краевой угол**  $\vartheta$  между смоченной поверхностью стенки и мениском в точках их пересечения. Если  $\vartheta < 90^\circ$  (рис. 14.2, а), то говорят, что жидкость **смачивает** стенку, если  $\vartheta > 90^\circ$  (рис. 14.2, б), то говорят, что жидкость **не смачивает** стенку.

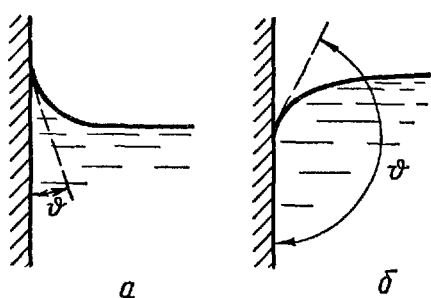


Рис. 14.2.

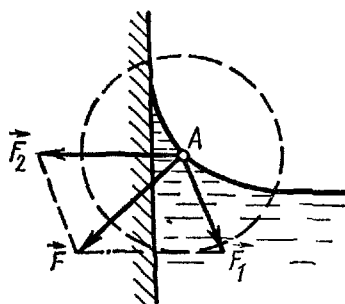


Рис. 14.3

Искривление поверхности жидкости и появление мениска вызвано тем, что молекулы жидкости, находящиеся вблизи стенки сосуда или другого твердого тела, взаимодействуют не только друг с другом, но и с частицами твердого тела. Рассмотрим произвольную молекулу  $A$  поверхностного слоя жидкости, находящуюся вблизи плоской стенки сосуда (рис. 14.3). Ее сфера молекулярного действия показана на рисунке пунктиром. Обозначим через  $F_1$  результирующую силу притяжения молекулы  $A$  всеми остальными молекулами жидкости, а через  $F_2$ — силу притяжения ее частицами стенки. Из соображений симметрии ясно, что сила  $F_2$  направлена перпендикулярно к стенке. Направление силы  $F_1$  зависит от формы мениска и положения молекулы  $A$  относительно стенки. В простейшем случае плоского мениска эта сила направлена под углом  $45^\circ$  к стенке, если молекула  $A$  находится около самой стенки (рис. 14.4).