

Лекция № 1. Физикохимия воды

Цель: Изучение основных физико-химических свойств воды и их значимости.

Задачи:

1. Ознакомление с фазовым равновесием и строением воды.
2. Изучение физических свойств воды (теплоемкость, плотность, поверхностное натяжение).
3. Понимание явлений адгезии, смачивания, кипения, замерзания, вязкости.
4. Рассмотрение акустических и химических свойств воды, включая электролитическую диссоциацию и кислотно-основные свойства.

Основные вопросы:

Тема 1.1. Общие сведения о воде. Фазовое равновесие. Состав и строение. Физические свойства воды. Теплоемкость. Плотность. Поверхностное натяжение. Адгезия и смачивание. Кипение и замерзание. Вязкость. Акустические свойства. Химические свойства воды. Электролитическая диссоциация. Кислотно-основные свойства

Общие сведения о воде. Фазовое равновесие

Абсолютно чистой воды в природе нет. Вода постоянно соприкасается со всевозможными твердыми, жидкими и газообразными веществами. Благодаря их растворению, природные и сточные воды обычно представляют собой сложные многофазные многокомпонентные системы, содержащие целый ряд минеральных соединений и органических веществ, в том числе загрязнителей естественного и искусственного происхождения.

Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды. Все, что находится вне системы, называется внешней средой.

Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные системы состоят из одной фазы, гетерогенные системы – из двух или более фаз.

Фаза – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела. Например, смесь газов образует одну фазу, так как газы смешиваются во всех отношениях. Ненасыщенный раствор соли сам по себе образует одну фазу, но система из такого раствора и пара над ним состоит из двух фаз. Если, кроме того, раствор насыщен и присутствует избыток твердого насыщенного вещества, то система состоит из трех фаз.

Равновесие перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава называется фазовым равновесием. Фазовое равновесие

является динамическим равновесием. Скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса. Примерами фазового равновесия могут служить следующие процессы:



Поскольку в состав системы входят вещества и частицы, способные к химическому взаимодействию, то системы, к которым можно отнести природные и сточные воды, являются химическими системами. Химическая система характеризуется определенными параметрами состояния или числом изменяющихся внешних факторов. К параметрам системы относят температуру, давление, концентрацию, объем, массу, магнитные, электромагнитные, гравитационные и световые поля. Остановимся на трех важнейших параметрах системы: температуре, давлении и концентрации.

Температура. В научных исследованиях и на практике используют абсолютную шкалу температур и шкалу температур по Цельсию. Единицей измерения абсолютной шкалы температур служит кельвин (К). В этой шкале точка 0 К называется абсолютным нулем. Единицей измерения в шкале Цельсия является градус Цельсия, °С. Нуль по Цельсию равен 273,15 К. Хотя абсолютный нуль недостижим, в лабораториях получены температуры, отличающиеся от нуля кельвина на 0,001 К.

Сравнение свойств различных веществ необходимо проводить при какой-то одной (стандартной) температуре. За стандартную принята температура 273 К (0 °С).

Давление. В качестве единицы давления раньше служила атмосфера (атм) и высота ртутного столба в миллиметрах (мм рт. ст.), 1 атм = 760 мм рт. ст. Эти единицы до сих пор используются в повседневной жизни. В Международной системе (СИ) единицей измерения давления является паскаль (Па), или 1 н/м^2 , где н сила в один ньютон, 1 атм = 101325 Па = 101,325 кПа. Международный Союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендует считать в качестве стандартного давления, равное 100 кПа.

Природные и сточные воды относят к многокомпонентным системам. Числом независимых компонентов называется наименьшее число разных сортов молекул, из которых может быть построена данная система. Например, для того, чтобы приготовить водный раствор соли, нужно иметь обе составные части: соль и воду. Из тех же двух компонентов могут быть получены обе соприкасающиеся с раствором фазы: его пар и осадок насыщенной соли.

В растворе KCl в воде присутствуют разные ионы и молекулы, например, K^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , H_2O , $(H_2O)_2$ и др. Тем не менее раствор остается двухкомпонентной системой, так как все эти ионы и молекулы в любой возможной комбинации можно получить из тех же двух компонентов KCl + H_2O .

Для получения произвольной смеси $CaCO_3 + CaO + CO_2$ необходимо иметь лишь два компонента CaO и CO_2 или $CaCO_3$ и CO_2 , или, наконец, $CaCO_3$ и CaO, так как из соответствующих их количеств можно получить путем диссоциации или воссоединения смесь любого заданного состава. Если CaO и CO_2 образовались в результате диссоциации карбоната и не добавляются извне, то указанная система состоит лишь из одного компонента, ее всегда можно получить из одних лишь молекул карбоната. Указанные примеры разъясняют понятие числа компонентов, правильно определить которое несложно для простых систем, но иногда довольно нелегко для сложных.

В сложных системах может оказать помощь следующий алгебраический способ определения: число компонентов равно разности числа всех реально присутствующих родов молекул и числа связывающих их уравнений. Например, $CaCO_3 + CaO + CO_2$ состоит из трех сортов молекул, но они связаны уравнением реакции $CaCO_3 = CaO + CO_2$, так что число компонентов равно двум. Если продукты диссоциации не добавлены извне, то появляется второе стехиометрическое уравнение равенства числа молей CaO и CO_2 и число компонентов уменьшается до одного.

Числом термодинамических степеней свободы (вариантностью системы) называется число независимых параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не влияет на количественный и качественный фазовый состав системы, то есть на число и вид фаз. Например, химически однородный идеальный газ имеет три термодинамических параметра: температуру, объем, давление. Но из них лишь два (любая пара) независимы, так как уравнение состояния связывает их с третьим. Если температура и давление выбраны произвольно, то объем этим уже предопределен. Так ненасыщенный раствор соли имеет три степени свободы. Он может иметь произвольные температуру, давление и концентрацию. Однако если раствор насыщен и выпадает твердая соль, то число степеней свободы уменьшается до двух.

Правило фаз Гиббса имеет следующую формулировку: число термодинамических степеней свободы (С) равновесной системы определяется как разность числа независимых компонентов системы (К) и числа фаз (Ф) плюс число внешних параметров (n), влияющих на равновесие.

Математически оно записывается в виде простого соотношения

$$C = K - \Phi + n.$$

Если пренебречь влиянием внешних полей на равновесие, то $n = 2$ (давление и температура), в этом случае

$$C = K - \Phi + 2.$$

Физический смысл правила фаз Гиббса: вариантность системы (C) выводится как разность между числом независимых термодинамических параметров состояния и числом связывающих их независимых уравнений. Из линейной алгебры известно, что при равенстве числа уравнений и числа независимых переменных система имеет единственное решение, что отвечает инвариантной термодинамической системе ($C = 0$).

Если число независимых переменных на единицу превышает число уравнений, то одна переменная (при постоянных значениях других) может принимать любые значения (в термодинамике в определенных пределах), что соответствует моновариантной системе ($C = 1$). Вариантность системы увеличивается с ростом числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз. Так как величина (C) не может быть отрицательной, то число фаз в системе не превышает величины $K + 2$.

Правило фаз Гиббса принадлежит к общим законам гетерогенного равновесия и имеет важное практическое значение. Оно позволяет рассчитать вариантность системы, то есть число термодинамических степеней свободы или число независимых параметров системы, произвольное изменение которых не влияет на количественный и качественный фазовый состав системы. Например, в практике очистки природных и сточных вод загрязняющие примеси часто переводят из водной фазы в твердое или газообразное состояние. При этом важно знать, какие внешние факторы можно изменять, чтобы в процессе обработки воды, сохраняя вид и число фаз, получить максимальный эффект очистки.

Из внешних факторов произвольно можно изменить в определенных пределах, оставаясь в рамках прежнего количественного и качественного фазового состава, одновременно температуру и давление.

Если число внешних факторов, влияющих на фазовое равновесие, равно двум (температура и давление), то правило фаз Гиббса в применении к однокомпонентной системе ($K = 1$) выражается уравнением $C = 3 - \Phi$.

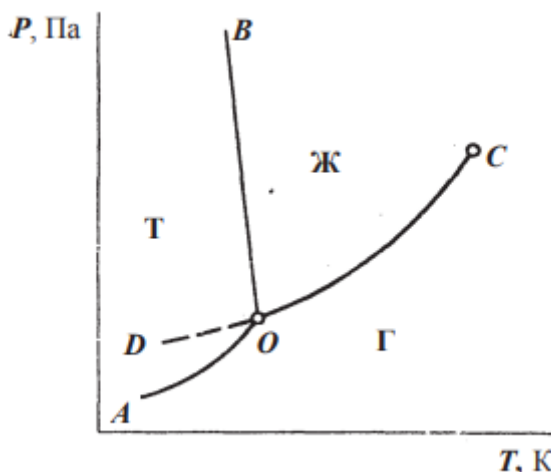
Таким образом, в однокомпонентных системах невозможно существование более чем трех фаз в состоянии равновесия. Это фазовое состояние наблюдается в тройной точке, в которой число степеней свободы равно нулю (давление и температура для данного вещества строго зафиксированы).

Однокомпонентная система может быть описана уравнением $f(P, V, T) = 0$.

Если по трем координатным осям отложить значения давления, температуры и объема, то образуется пространственная диаграмма, которую называют фазовой диаграммой, или диаграммой состояния.

В связи со сложностью трехмерного изображения на практике применяют плоские диаграммы состояния, образующиеся при сечении пространственной диаграммы плоскостями $P = \text{const}$, $V = \text{const}$ или $T = \text{const}$.

Рассмотрим фазовую диаграмму состояния воды в координатах $T - P$ (рис. 1).



Она разделена линиями АО, ВО и СО на три области существования индивидуальных фаз: твердой (АОВ), жидкой (ВОС) и газообразной (АОС). Из рис. 1 видно, что твердому состоянию вещества благоприятствуют низкая температура и высокое давление, а газообразному состоянию – высокая температура и низкое давление. В любой из областей АОВ, ВОС и АОС система однофазна, следовательно, она дивариантна ($C = 3 - 1 = 2$). В таких системах можно одновременно произвольно изменить и температуру, и давление без исчезновения старых и образования новых фаз.

Линия АО отвечает термодинамическому равновесию в системе $H_2O(\text{кр}) = H_2O(\text{г})$ (то есть льди – пары воды) называется линией сублимации (возгонки); линия ВО описывает равновесие $H_2O(\text{кр}) = H_2O(\text{ж})$ (между льдом и жидкой водой), она соответствует линии плавления; кривая СО – линия испарения для равновесия $H_2O(\text{ж}) = H_2O(\text{г})$ (между жидкой водой и парами воды). Фигуративные точки, принадлежащие любой из этих трех кривых, описывают состояния двухфазных моновариантных систем ($C = 3 - 2 = 1$). Это означает, что в данных системах можно произвольно изменить только один параметр (либо давление, либо температуру). Для сохранения прежнего количественного и качественного фазового состава второй параметр должен

измениться строго определенным образом, чтобы точка оставалась на линии раздела фаз.

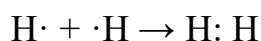
Точка С называется критической. Она описывает такое состояние двухфазной системы $H_2O (ж) = H_2O (г)$, при котором исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной воды, что приводит к уменьшению числа термодинамических степеней свободы в этой точке на единицу. Система становится условно инвариантной ($C_{усл} = 3 - 2 - 1 = 0$). Критические параметры (температура и давление) для индивидуального вещества имеют строго определенные значения: для воды $T_{кр} = 647,4 \text{ К}$ ($t_{кр} = 374,2 \text{ }^\circ\text{C}$), $P_{кр} = 221,2 \cdot 10^5 \text{ Па} = 218,3 \text{ атм}$.

В тройной точке О система инвариантна ($C = 3 - 3 = 0$), что характеризуется фиксированными значениями давления и температуры. Точка О для воды имеет следующие координаты: $T = 273,16 \text{ К}$; $P = 610,5 \text{ Па}$. Пунктирная линия DO отвечает метастабильному равновесию между переохлажденной водой и паром. Существование кристалла в перегретом состоянии невозможно, так как при температуре плавления происходит разрушение кристаллической решетки, поэтому на рис. 1 нет продолжения линии возгонки АО дальше тройной точки.

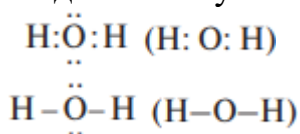
Состав и строение.

С термодинамической точки зрения вода является устойчивым соединением водорода с кислородом. Водород и кислород являются «антагонистами». Водород стремится отдать свой единственный электрон орбитальной оболочки, а кислород стремится заполучить два электрона, поэтому химическую формулу молекулы воды можно представить как H_2O .

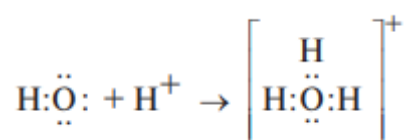
При образовании связи в молекуле H_2 общая пара равномерно распределена между атомами



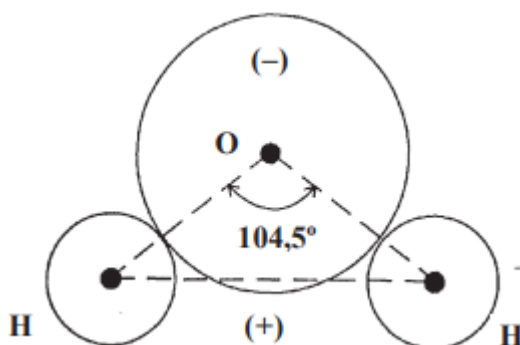
. Формулы Льюиса для молекулы воды имеют вид:



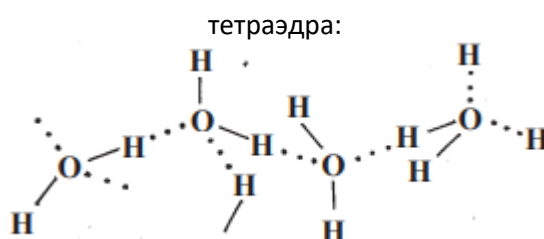
В молекуле воды $H-O-H$ атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары. Они могут быть поделены с атомом, которому они необходимы, чтобы завершить свою электронную оболочку. У протона H^+ есть пустая орбиталь. Принимая электронную пару от кислорода, протон заполняет эту орбиталь:



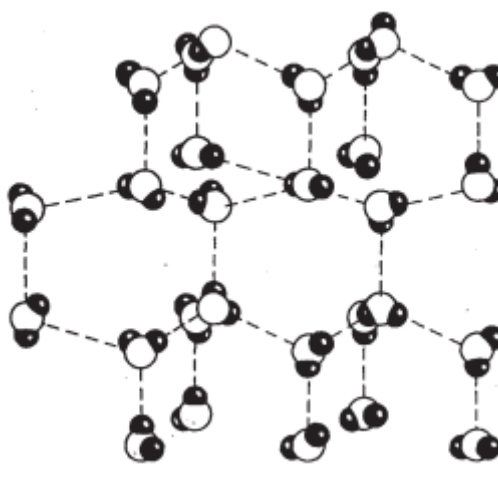
В результате образуется ион оксония H_3O^+ . Положительный заряд, принесенный протоном, распределяется по всему иону. Молекула воды в равновесном состоянии может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого располагается атом кислорода, а в основании — два атома водорода. При этом обе связи $\text{O} - \text{H}$ в изолированной молекуле равноценны. Средняя энергия разрыва связи равна 459 кДж/моль. Тупой угол при атоме кислорода в вершине равнобедренного треугольника равен $104,5^\circ$:



В жидкой воде содержатся ассоциаты, образованные из молекул воды (рис. 5). Каждая из молекул воды образует четыре водородные связи: две — как донор протонов и две — как их акцептор. Четыре водородные связи направлены приблизительно к вершинам правильного тетраэдра:



Для твердой фазы (льда) характерно аналогичное расположение молекул, но упорядоченность распространяется на всю структуру в целом



Физические свойства воды

Теплоемкость. Удельная теплоемкость воды составляет 4,1868 кДж/(кг·К), что почти вдвое превышает удельную теплоемкость таких веществ, как этиловый спирт 2,847 кДж/(кг·К), растительное масло 2,091 кДж/(кг·К), парафин 2,911 кДж/(кг·К) и многих других. А это значит, что при нагревании на одинаковое количество градусов вода способна воспринять почти вдвое больше тепла, чем перечисленные жидкости. В интервале температур от 0 до 100 °С теплоемкость почти не изменяется. Вследствие высокого значения теплоемкости и ее незначительной зависимости от температуры вода является важным регулятором климатических условий на Земле, стабилизирующим температуру ее поверхности.

Одно из интересных свойств воды заключается в том, что ее наименьшая теплоемкость соответствует температуре 35 °С. Это значит, что при данной температуре необходимы минимальные энергетические затраты для изменения ее теплоемкости. Видимо поэтому температура тела теплокровных живых организмов близка к этому значению.

Вода отражает, поглощает и рассеивает солнечную энергию. Данная способность не является свойством собственно воды, но оказывает мощнейшее воздействие на гидрофизические процессы.

Отражающая способность воды зависит от состояния свободной поверхности водного объекта и высоты расположения Солнца по отношению к горизонту. Количественной характеристикой отражательной способности поверхности воды служит альбедо. Альбедо — доля отраженной солнечной энергии от свободной поверхности по сравнению с ее общей величиной. По формуле Френеля для гладкой свободной поверхности величина альбедо

$$A_n = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(\varphi - i_n)}{\sin^2(\varphi + i_n)} + \frac{\operatorname{tg}^2(\varphi - i_n)}{\operatorname{tg}^2(\varphi + i_n)} \right]$$

где i_n — угол преломления солнечных лучей, падающих под углом φ .

Угол падения соответствует высоте стояния Солнца над горизонтом. Чем больше φ , тем меньше величина альбедо. При $\varphi = 0$ величина $A_n = 100\%$ (вся поступающая солнечная энергия отражается). Увеличение φ до 90° снижает отражательную способность поверхности воды до нуля. В большинстве случаев угол преломления солнечных лучей можно считать постоянным.

Альбедо водной поверхности (при $\varphi = \text{const}$) зависит от высоты волн, мутности и цветности воды. При прочих равных условиях величина A_n — возрастающая функция мутности. Последовательное увеличение мутности (0,03; 0,5; 2,5 кг/м³) сопровождается возрастанием альбедо (23; 27 и 35%).

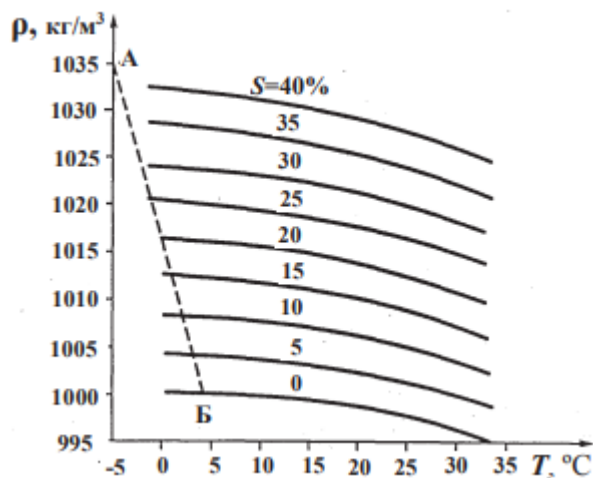
Дальнейшее повышение содержания минеральных частиц в воде не приводит к изменению альбедо. Оно сохраняется на уровне 35%. Зависимость альбедо от цветности воды менее очевидна.

В зависимости от альбедо в воду поступает разное количество солнечной энергии. При контакте с водной массой неотраженная солнечная энергия поглощается и рассеивается. Ослабление солнечной энергии в результате поглощения и рассеяния на глубине определяет коэффициент $\beta + K$, который интегрально учитывает неоднозначные механизмы уменьшения начального потока солнечной энергии за счет ее поглощения (коэффициент β) и рассеяния (коэффициент K).

Их совместное влияние на количество солнечной энергии Q на глубине y учитывается уравнением Ламберта:

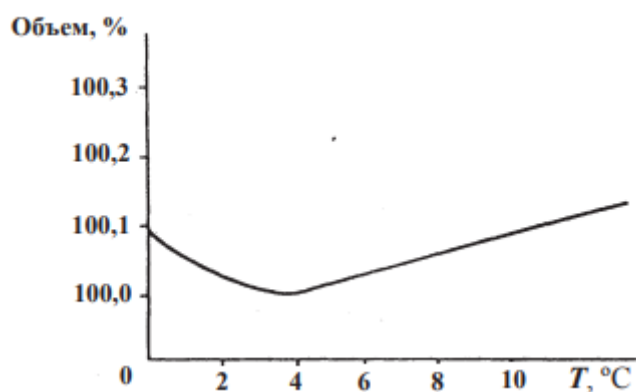
$$Q_y = Q_{y=0}(1 - A_n) \exp[-(\beta + K)y]$$

Плотность. Плотность воды является функцией многих переменных. На плотность воды влияют температура, мутность, минерализация и молекулярная масса вещества, растворенного в воде. Изменение плотности воды в зависимости от температуры и солености приведено на рисунке



. Кривые получены при нормальном атмосферном давлении. Изменение плотности воды в зависимости от температуры (T) и солености (S): АБ – линия наибольшей плотности

Максимальную плотность пресная вода имеет при температуре ~ 4 °C. При этой температуре один килограмм воды занимает минимальный объем.



Уникальность свойства заключается прежде всего в том, что вода с температурой 4 °С находится в нижних слоях водоемов. При понижении температуры с 4 до 0 °С плотность воды уменьшается, то есть более холодная вода поднимается в поверхностные слои водоемов, где и замерзает, превращаясь в лед. Плотность льда меньше плотности воды, поэтому лед плавает на поверхности, предохраняя воду от дальнейшего охлаждения. Таким образом, формируются условия для жизни обитателей водоемов при низких температурах.

Плотность воды может изменяться под влиянием давления. Роль этого фактора относительно велика для морей и океанов. Малая сжимаемость воды обуславливает небольшое приращение плотности на каждые 1000 м глубины — 4,5...4,9 кг/м³. Поэтому даже в наиболее глубоких зонах Мирового океана разница плотностей воды в поверхностном и придонном слоях (при S = 35%) не превышает 48 кг/м³, что составляет 4,4% плотности океанических вод. В озере Байкал плотность воды в придонных слоях на 7,3% больше средней плотности пресной воды. Для большинства рек, озер и водохранилищ можно считать, что плотность воды не зависит от давления.

Поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение является следствием внутреннего давления. Внутреннее давление равно силе, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Внутреннее давление тем выше, чем полярнее жидкость. Например, внутреннее давление воды составляет 14800 атм, а бензола — 3800 атм. Большое значение внутреннего давления объясняет эффект малой сжимаемости жидкости под действием внешнего давления.

Рассмотрим границу раздела фаз, одна из которых является жидкостью, другая — газом (например, вода–воздух). Взаимодействие молекул жидкости схематически показано на рисунке:

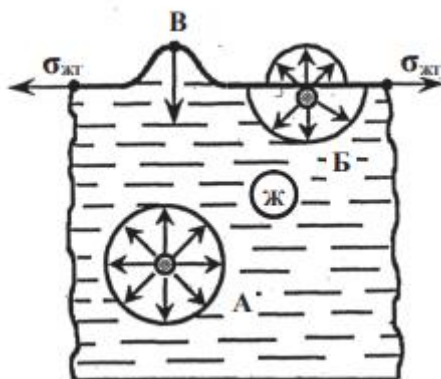


Схема образования избытка поверхностной энергии: А, Б — молекулы в объеме и на поверхности жидкости; В — гребень на поверхности

В глубине жидкости молекула А окружена со всех сторон такими же молекулами, воздействие которых на молекулу А взаимно компенсируется. Молекула Б на поверхности одновременно контактирует с молекулами жидкости и газа. Как уже было отмечено выше, на молекулу Б за счет внутреннего давления со стороны жидкости действует сила, втягивающая молекулу Б внутрь жидкости. В отличие от молекулы А эта сила некомпенсирована равнодействующей силой со стороны газа. В отсутствие компенсирующего эффекта поверхность раздела фаз имеет тенденцию к сокращению или натяжению. Иначе говоря, для молекулы поверхностного слоя не реализована способность к взаимодействию с молекулами газа, и молекула Б сохраняет такую же способность к взаимодействию с газовой фазой, какую она проявляет в отношении молекул жидкой фазы. Для всех молекул поверхностного слоя толщиной 1 нм нереализованная способность к взаимодействию со стороны газовой фазы будет характеризовать свободную поверхностную энергию.

Таким образом, поверхность раздела фаз обладает избытком некомпенсированной энергии. Этот избыток в расчете на единицу поверхности составляет удельную свободную поверхностную энергию. Удельная свободная поверхностная энергия определяет энергетический аспект поверхностного натяжения.

Для однокомпонентной системы, в частности для чистой воды, поверхностное натяжение ($\sigma_{жг}$) равно энергии Гиббса (G) в расчете на единицу поверхности раздела фаз (S)

$$\sigma = G/S.$$

Жидкость всегда стремится к тому, чтобы площадь ее свободной поверхности была минимальной. Если на поверхности жидкости об-

гребень, то в соответствии с условием минимальной поверхностной энергии гребень исчезает и поверхность жидкости становится идеально гладкой.

Нескомпенсированное межмолекулярное взаимодействие на границе раздела фаз и между молекулами внутри жидкости обуславливает возникновение тангенциальной силы. Такая сила, рассчитанная на единицу длины периметра, ограничивающего поверхность жидкости, определяет силовой аспект поверхностного натяжения.

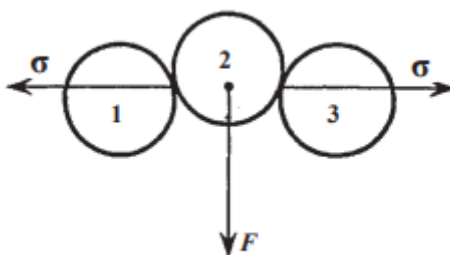


Схема образования поверхностного натяжения

Рассмотрим следующую схему поверхностного натяжения. На рисунке показаны только три молекулы на поверхности раздела фаз. Молекула 2, которая первоначально может быть расположена несколько выше молекул 1 и 3, в результате взаимодействия с молекулами внутри жидкости будет расталкивать соседние молекулы с силой F . В результате возникает сила, направленная тангенциально поверхности раздела фаз σ . Эта сила эквивалентна поверхностному натяжению.

Удельная свободная поверхностная энергия (энергетический аспект) и тангенциальная сила (силовой аспект) поверхностного натяжения вызваны одной и той же причиной, а именно: особым положением молекул на границе раздела фаз и нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия.

Для разбавленных водных растворов различие между двумя аспектами поверхностного натяжения незначительно, поэтому эти две величины часто отождествляют ($\sigma_{\text{жг}} = \sigma$) и рассматривают как поверхностное натяжение, обозначая единым символом σ .

Таким образом, для воды величина σ – это энергия, рассчитанная на единицу поверхности раздела фаз, и одновременно сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз. Размерности этих величин совпадают:

$$\sigma = \frac{\text{Энергия}}{\text{Площадь}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \text{м}} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{Сила}}{\text{Длина}}.$$

Обычно принято указывать размерность удельной свободной поверхностной энергии в $\text{Дж}/\text{м}^2$, а поверхностного натяжения – в $\text{Н}/\text{м}$, однако для того, чтобы подчеркнуть энергетический аспект в образовании новой

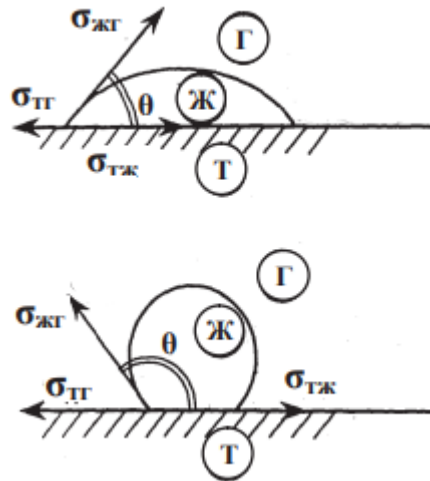
поверхности, часто размерность поверхностного натяжения указывают в Дж/м².

Поверхностное натяжение исчезает в критическом состоянии, когда две фазы находятся в термодинамическом равновесии и становятся тождественны по своим свойствам. Незначительное поверхностное натяжение наблюдается для сжиженных газов. Так, поверхностное натяжение сжиженного кислорода составляет 13,0 мДж/м², водорода — 2, 25 мДж/м², а сжиженного гелия — всего 0,22 мДж/м².

При температуре 293 К поверхностное натяжение воды равно 72,75 мДж/м². При этой же температуре поверхностное натяжение этанола составляет 17,1 мДж/м², подсолнечного масла — 33 мДж/м², глицерина — 64,7 мДж/м², что ниже поверхностного натяжения воды. Поверхностное натяжение ртути при 273 К равно 480,3 мДж/м², а расплава железа при 1498 К — 826 мДж/м².

Поверхностное натяжение с увеличением температуры снижается. Это связано с ростом давления насыщенного пара и уменьшением нескомпенсированного межмолекулярного взаимодействия. Поэтому при оценке значений поверхностного натяжения необходимо указывать температуру. Следует отметить высокое значение поверхностного натяжения воды (исключение составляет ртуть). Подобное свойство воды также во многом обусловлено ее ассоциативностью и развитием водородных связей между отдельными молекулами. Благодаря поверхностному натяжению, вода поднимается по капиллярным каналам в грунте на поверхность Земли, поступает в ткани и клетки растений и живых организмов.

Адгезия и смачивание Адгезия и смачивание являются самопроизвольными поверхностными явлениями, которые приводят к снижению удельной свободной поверхностной энергии. Адгезией (сцеплением, притяжением или прилипанием) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. Смачивание является следствием адгезии жидкости к твердой поверхности. Иначе говоря, адгезия обуславливает связь между твердым телом и контактирующей с ним жидкостью, а смачивание следует рассматривать как результат подобной связи. Твердые поверхности делят на гидрофильные и гидрофобные. Гидрофильные поверхности обладают свойством интенсивно взаимодействовать с водой (смачиваться). Гидрофобные поверхности имеют свойство слабо взаимодействовать с водой (не смачиваться). Положение капли воды на гидрофильной и гидрофобной твердых поверхностях при контактном смачивании определяется значениями поверхностных натяжений на границе раздела фаз



Равновесие капли определяется одновременным воздействием трех поверхностных натяжений ($\sigma_{жг}$), ($\sigma_{тг}$), ($\sigma_{тж}$), которые по периметру контакта капли с твердым телом показаны в виде векторов. Поверхностные натяжения направлены по касательной к поверхности. Два из них, а именно ($\sigma_{тг}$) и ($\sigma_{тж}$), действуют по поверхности твердого тела в противоположных направлениях. Поверхностное натяжение на границе жидкости с газовой фазой ($\sigma_{жг}$) действует под определенным углом к площади контакта. Этот угол называют краевым углом смачивания и обозначают θ . Часто для сокращения вместо «краевой угол смачивания» говорят просто «краевой угол».

Положение капли воды на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностях: ($\sigma_{жг}$), ($\sigma_{тг}$), ($\sigma_{тж}$) – межфазовые поверхностные натяжения в системах жидкость-газ, твердое тело-газ и твердое тело-жидкость. Краевой угол θ связан с поверхностными натяжениями на границе раздела трех фаз. В условиях равновесия, проецируя поверхностное натяжение ($\sigma_{жг}$) на ось, которая соответствует площади контакта и направлению поверхностных натяжений ($\sigma_{тг}$) и ($\sigma_{тж}$), можно записать

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos\theta$$

$$\cos\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}$$

Если угол θ изменяется в пределах $0 < \theta < 90^\circ$, а поверхность контактирует с водой, то такую поверхность относят к гидрофильной. Поверхность, контактирующая с водой, является гидрофобной, если краевой угол превышает 90° . Гидрофильность означает сродство к воде, а под гидрофобностью следует понимать отсутствие подобного сродства.

В результате адгезии, как указано выше, удельная свободная поверхностная энергия уменьшается. Для равновесного обратимого процесса адгезия оценивается с помощью работы, которую необходимо затратить для разъединения контактирующих фаз W_A . Работа адгезии W_A определяется в

расчете на единицу площади поверхности контакта двух фаз посредством измерения поверхностного натяжения как эквивалента удельной свободной поверхностной энергии. Работа адгезии равна разности между конечным и начальными значениями поверхностных натяжений:

$$WA = (\sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}}) - \sigma_{\text{ТЖ}}$$

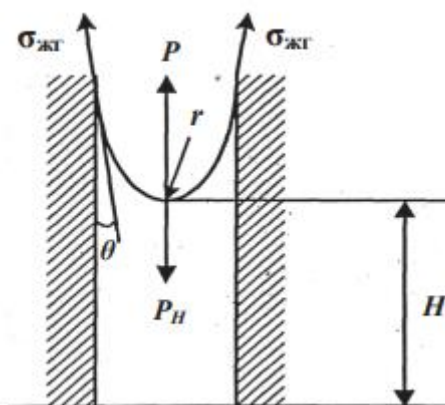
Объединяя уравнение получим

$$WA = \sigma_{\text{Ж}} (1 + \cos\theta).$$

При помощи уравнения легко рассчитать работу адгезии жидкости, так как входящие в него величины: поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ЖГ}}$ и краевой угол смачивания θ — поддаются экспериментальному определению.

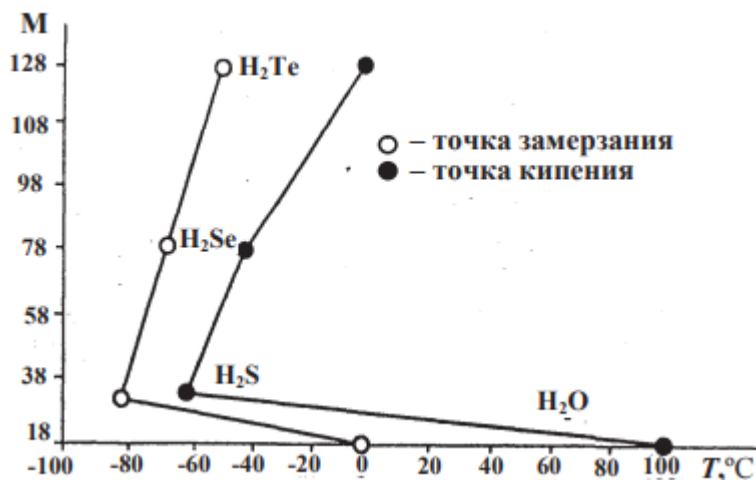
Адгезия и смачивание имеют высокую практическую значимость. Эти явления лежат в основе таких процессов, как флотация, экстракция, смазка, пропитка, очистка поверхностей от загрязнения, капиллярный подъем и многие другие. Капиллярный подъем жидкости имеет место в процессе пропитки и увлажнения структурированных капиллярно-пористых тел. Он определяет влагосодержание почвы и питание растений. К капиллярно-пористым телам относят древесину, ткани, бумагу, войлок, фетр и т.д. Так, пористость почвы колеблется в пределах от 40 до 60%. В торфяных почвах она возрастает до 90%, а в заболоченных снижается до 27%. Пористое пространство почвы заполнено воздухом, в котором находятся летучие органические соединения. Кроме того, там помещается и жидкая часть почвы — почвенный раствор, который осуществляет перенос веществ внутри почвы, вынос их из почвы, снабжение растений водой и растворенными веществами.

Капиллярный подъем жидкости является самопроизвольным процессом, который связан с механическим перемещением жидкости относительно стенок капилляра



Кипение и замерзание. Вещества, образованные соединением водорода с элементами, стоящими в одном ряду периодической системы Д.И. Менделеева с кислородом, называются гидридами (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te). Необычность свойств гидроксида кислорода (H_2O) по сравнению со свойствами других гидридов заключается в следующем. Во-первых, при нормальном

давлении и температуре от 0 до 100 °С гидрид кислорода находится в жидком состоянии. Гидриды серы, селена и теллура в этих условиях газообразны. Во-вторых, температуры кипения и замерзания гидрида кислорода значительно выше температур кипения и замерзания гидридов серы, селена и теллура



Данная аномалия в свойствах воды явилась поводом для выдвижения гипотезы о том, что если бы вода не обладала высокими значениями температур кипения и замерзания, то эти процессы происходили бы при значительно более низких отрицательных температурах. Вероятно, что в жидком состоянии вода находилась бы на более холодных планетах, что ставит под сомнение возможность в этих условиях возникновения жизни на Земле.

Химические аналоги воды не образуют водородных связей, и их кипение происходит при меньшей температуре. Наличие у воды скрытокристаллической структуры обуславливает возможность появления кристаллов льда при более высоких температурах. С физической точки зрения появление в воде льда отражает реакцию водного объекта на изменение условий теплового взаимодействия водной массы с граничащими средами (воздухом, грунтами). Лед возникает в условиях переохлаждения водной массы. Обычно переохлаждение обусловлено направленным теплообменом с более холодными приземными слоями атмосферы в осенне-зимний период. Условие высокой интенсивности выхолаживания водного объекта и его переохлаждение являются необходимым, но недостаточным фактором образования льда. Тщательно очищенная вода может существовать в жидком агрегатном состоянии при температуре значительно ниже 0 °С.