

зы, но и из собств. адсорбционного слоя раствора. На этом основан метод обнаружения в ПАВ поверхностно-активных примесей: ниже критич. концентрации мицеллообразования они в большой концентрации находятся в адсорбционном слое и поверхностное натяжение падает с увеличением концентрации раствора, выше этой концентрации — переходят в мицеллы и поверхностное натяжение возрастает. Т. о., наличие минимума на изотерме поверхностного натяжения раствора ПАВ свидетельствует о примесях в ПАВ.

ПАВ оказывает стабилизирующее действие в эмульсиях и др. дисперсных системах (суспензиях, пенах).

Применение ПАВ многообразно и продолжает расширяться. ПАВ используются как мощные средства, ингибиторы коррозии, смачиватели, плёнокообразователи, пенообразователи, пеногасители, эмульгаторы, диспергаторы, регуляторы роста кристаллов. Известны применения ПАВ в процессах флотации, для повышения отдачи нефтяных пластов, сборки нефти, борьбы с угольной пылью, гашения волн и турбулентностей, замедления испарения водоёмов, придания водоотталкивающих свойств почвам, цементам и др. материалам. Добавки ПАВ повышают качество стройт. материалов, смазок и металлорежущего инструмента. ПАВ необходимы для производства хим., пищевых, лекарственных эмульсий, пен (пожарных пен, пенопластов, пенобетонов и т. п.), аэрозолей и др.

Лит.: Абрамзон А. А., Поверхностно-активные вещества, 2 изд., Л., 1981; Русанов А. И., Левичев С. А., Жаров В. Т., Поверхностное разделение веществ, Л., 1981. А. И. Русанов.

ПОВЕРХНОСТНОЕ ДАВЛЕНИЕ — характеристика мономолекулярного слоя, равная разности *поверхностных натяжений* чистой подложки (жидкой или твёрдой) γ_0 и подложки с находящимся на ней монослоем γ : $\pi \equiv \gamma_0 - \gamma$. П. д. наз. также двумерным давлением. Разреженный монослой подчиняется ур-нию состояния двумерного идеального газа: $\pi A = kT$, где A — площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое. По изменению П. д. в процессе сжатия монослоя можно судить о происходящих в монослое фазовых превращениях. У монослоев адсорбционной природы (растворимых монослоев) площадь A , а следовательно, и П. д. оказываются связанными с концентрацией вещества монослоя в объёмной фазе. Для адсорбционных слоёв *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) эта связь хорошо описывается ур-нием Шнишковского

$$\pi = a \ln(1 + bc),$$

в к-ром константа a одина для гомологич. ряда ПАВ, а константа b увеличивается в 3—3.5 раза при удлинении углеводородной цепи молекулы ПАВ в данном гомологич. ряду на одну группу CH_2 (правило Дюкло — Траубе). Для смеси растворимых k и нерастворимых j ПАВ П. д. даётся ур-нием Кротова

$$\pi = a \ln \left[\left(1 + \sum_{k \neq j} b_k c_k \right) / \left(1 - \sum_{j \neq k} \theta_j \right) \right],$$

где θ — степень заполнения монослоя. П. д. нерастворимого монослоя на жидкой подложке можно непосредственно измерить как силу на единицу длины линейного барьера, отделяющего область монослоя от области чистой поверхности.

А. И. Русанов.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ (межфазное натяжение) — механич. и термодинамич. характеристика межфазной поверхности, определяемая *межмолекулярными взаимодействиями* и структурой поверхностного слоя. Механически П. н. (γ , Н/м) определяется по аналогии со средним (гидростатич.) напряжением как половина следа двумерного тензора избыточных поверхностных напряжений (тензора натяжений) γ_{ik} , отнесённого к нек-рой геом. разделяющей поверхности с координатой z_0 между соприкасающимися фазами α и β :

$$\gamma \equiv \frac{\gamma_{11} + \gamma_{22}}{2}, \gamma_{ik} \equiv \int_{-\infty}^{z_0} [\sigma_{ik}(z) - \sigma_{ik}^\alpha] dz + \int_{z_0}^{\infty} [\sigma_{ik}(z) - \sigma_{ik}^\beta] dz,$$

где σ_{ik} — обычный тензор напряжений, зависящий в поверхностном слое от нормальной к поверхности координаты z . При равновесии изотропных макрофаз, напр. жидкости и газа, величина $\gamma = \gamma_{11} = \gamma_{22}$ не зависит от положения разделяющей поверхности. Термодинамически γ определяется как работа обратимого образования единицы площади новой поверхности путём растяжения старой. Аналогичная работа σ (Дж/м²) образования поверхности разрезанием тела, часто также называемая П. н., имеет смысл уд. свободной поверхностной энергии для чистой жидкости и уд. поверхностного большого термодинамич. потенциала — для многокомпонентной жидкой смеси (в случае твёрдого тела σ — поверхностная плотность нек-рой ф-ции, обладающей свойством свободной энергии по отношению к малоподвижным компонентам кристаллич. структуры и большого термодинамич. потенциала по отношению к легкодиффундирующим компонентам). Тензор натяжений γ_{ik} , тензор деформации ϵ_{ik} (см. *Деформация*) и σ связаны изотермич. соотношением

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon_{ik}} = \gamma_{ik} - \sigma \delta_{ik},$$

а при наличии изотропии

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \ln A} = \gamma - \sigma$$

(A — площадь межфазной поверхности). Для жидкостей $\gamma = \sigma > 0$, что свидетельствует о наличии реальной тангенциальной стягивающей силы вдоль поверхности. Наиб. П. н. имеют расплавы металлов (напр., Pt при 2300 К обладает $\gamma = 1,820$ Н/м). Для твёрдых тел диффузионное равновесие между поверхностью и объёмом устанавливается медленно, поэтому $\gamma \neq \sigma$, причём $\sigma > 0$, а γ может иметь любой знак (по имеющимся оценкам, у ионных кристаллов $\gamma < 0$).

Связь П. н. с др. параметрами состояния даётся ур-нием адсорбции Гиббса (см. *Поверхностные явления*). У чистых веществ П. н. снижается с ростом темп-ры. Повышение давления приводит к уменьшению П. н. при заметной взаимной растворимости фаз и к возрастанию П. н. в противоположном случае (напр., в системе вода — гелий). Присутствие веществ с положительной адсорбцией вызывает снижение П. н. (наиб. эффект дают *поверхностно-активные вещества*), а с отрицательной (характерной, напр., для неорганич. солей в воде) — повышение П. н. Вдали от критич. точки гравитац. поле практически не изменяет П. н.

Влияние внеш. электрич. поля существенно зависит от наличия в поверхностном слое спонтанной поляризации (характерной для воды и полярных жидкостей) и поверхностного электрич. потенциала. Если радиус кривизны поверхности много больше эфф. толщины поверхностного слоя, П. н. практически не зависит от формы поверхности. При достаточном уменьшении размера фазы эта зависимость появляется, причём П. н. определяется знаком кривизны поверхности: для каплей чистой жидкости уменьшается, а для пузырьков — возрастает с уменьшением их радиуса. При наличии искривлённой поверхности П. н. оказывает влияние и на состояние внутр. объёмной фазы: повышаются её давление и *химические потенциалы*, давление равновесного пара (см. *Кельвина уравнение*), растворимость, меняется темп-ра фазового перехода.

П. н. жидкостей обуславливает широкий круг *капиллярных явлений*. В основе всех методов измерения П. н. лежит закон Лапласа. При помощи спец. таблиц можно определить П. н. по форме мениска у плоской стенки, форме капли (лежащей или висящей) или её экстремальным параметрам, по высоте капиллярного поднятия, по силе удержания контакта с поверхностью жидкости или отрыва от неё пластинки, кольца, цилиндра,