

EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK: A FOLYADÉKFELÜLET HATÁSA

A FOLYADÉKOK FELÜLETE

Határfelületek hatását eddig elhanyagoltuk!

De ha egy folyadék halmazállapotú termodinamikai rendszer határfelületének mérete összehasonlítható a tömbfázis méretével (a felületen lévő részecskék száma azonos nagyságrendű a tömbfázis részecskéinek számával), akkor a felület hatását is figyelembe kell venni. Pontosítás ...

Mikroszkopikusan: a felületen lévő részecskék energiája különbözik (általában magasabb) az olyan részecskéktől, melyet minden irányból körülvesznek a folyadékot alkotó részecskék. A felület részecskéire a folyadék belseje felől vonzóerő hat.

Persze a felület lehet a gőzfázissal érintkező felület, de lehet más anyaggal, más folyadékkal, üvegedénnyel érintkező felület is! Amiről beszélünk: folyadék-gőzfázis határfelület!

1. Mi az eltérő energetikai állapot következménye?

A rendszer minimalizálja a felületen lévő részecskék számát.

Ez már termodinamika: egy TD-i rendszerben a folyamatok irányát mi szabja meg? Erre vannak kritériumaink! Mindjárt ...

2. Hogyan minimalizálja a rendszer a felületen lévő részecskék számát?

A megfelelő geometriai alak felvételével.

A folyadékok a minimális felület felvételére törekszenek, s ez a gömb alak. A gömb ugyanis az a test, melyre a felület/térfogat arány minimális. Természetesen külső erők az alakot deformálhatják. Legfontosabb példa a gravitáció.

3. Hogyan fejezhetjük ki a termodinamika eszközeivel egy test felülete növelésének energetikáját?

A szabadenergia és a szabadentalpia segítségével.

Állandó T és V mellett a rendszer által elvégezhető maximális munka egyenlő a szabadenergia változásának negatívjával. Ezt csak reverzibilis esetben lehet kinyerni.

$$(-w)_{\text{egyéb,max}} = -(A_2 - A_1)$$

Állandó T és p mellett a rendszer által elvégezhető maximális *egyéb* (azaz nem-térfogati) munka egyenlő a szabadentalpia változásának negatívjával. Ezt csak reverzibilis esetben lehet kinyerni.

$$(-w)_{\text{egyéb,max}} = -(G_2 - G_1)$$

A FELÜLETI FESZÜLTSG

A felület megnöveléshez szükséges munka:

$$dw_{\text{felületi}} = \gamma d\sigma$$

(γ felületi feszültség ellenében (vagy által) $d\sigma$ a felület nagyságának változása).
A felületi feszültség mértékegysége: $\text{Nm}^{-1} = \text{Jm}^{-2}$.

Egy egyszerű kísérlet:

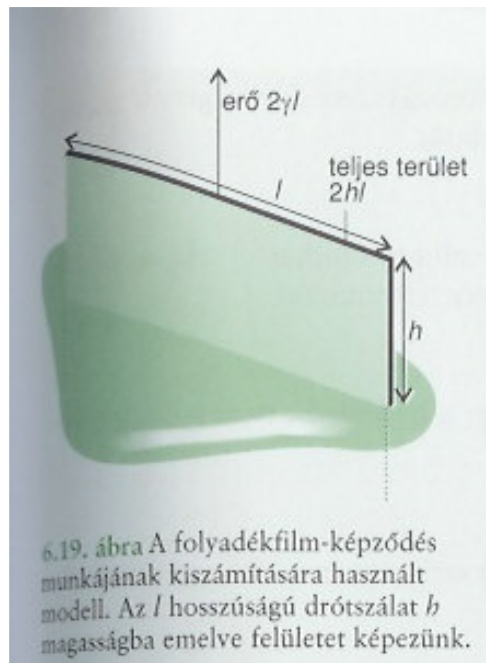
Egy folyadékba merített l hosszúságú drót h magasságba emeléséhez szükséges munka (ld. lenti ábra). A gravitáció hatásától eltekintünk.

$$w = \int_0^\sigma \gamma d\sigma = \gamma \cdot \sigma$$

A folyadékfilm felülete: $\sigma = 2lh$

A munka tehát: $w = 2\gamma h$

ÁBRA Atkins: 6.19



Helyezzük be a felületi munka tagot a szabadenergiára és a szabadentalpiára vonatkozó, reverzibilis egyéb munkára vonatkozó egyenleteinkbe:

$$dG = \gamma d\sigma, \text{ ha } T \text{ és } p \text{ állandó}$$

$$dA = \gamma d\sigma, \text{ ha } T \text{ és } V \text{ állandó.}$$

Természetesen ez a fundamentális egyenletekből is következik!

Kritériumok:

Mivel a felületi feszültség pozitív, a felület csökkentése mutat a szabadentalpia csökkenése, azaz a folyamat spontán lejátszódásának irányába.

Most már a felületi feszültség kifejezhető a szabadentalpia és a szabadenergia teljes differenciáljából:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = \gamma \text{ és } \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \gamma.$$

Használjuk a Maxwell relációkat is.

A szabadenergiára nézve tudjuk, hogy

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\sigma} \text{ és } -p = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\sigma} \text{ és } \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \gamma$$

A második parciálisok egyenlőségéből következik:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\sigma} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\sigma} \text{ és } -\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,\sigma} \text{ és } -\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{T,\sigma}$$

A szabadentalpiára nézve tudjuk, hogy

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\sigma} \text{ és } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\sigma} \text{ és } \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = \gamma$$

A második parciálisok egyenlőségéből következik:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\sigma} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\sigma} \quad \text{és} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,\sigma} \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,\sigma}$$

Az első vegyes parciálisokat már ismertük, a felületre vonatkozó vegyes parciálisok közül csak az entrópiát tartalmazó kifejezést vizsgáljuk meg.

Kissé pongyolán a $\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,p}$ és a $\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,V}$ kifejezéseket nevezhetjük az egységnyi felület entrópiájának:

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

Hasonlóképpen a felületi feszültség az egységnyi felület szabadentalpiája.

Vegyük észre, hogy a felületi feszültségre is felírhatjuk a Gibbs-Helmholtz egyenletet:

$$\gamma = h_f + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,\sigma},$$

vagy a felületi entalpiára kifejezve

$$h_f = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,\sigma}.$$

A FELÜLETI FESZÜLTSG TULAJDONSÁGAI

Hőmérsékletfüggés

EÖTVÖS LORÁND

Tapasztalat:

a) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,\sigma} < 0$, tehát a Gibbs-Helmholtz egyenletből $h_f > \gamma$.

b) Ha $T \rightarrow T_{kr}$, akkor $\gamma \rightarrow 0$.

c) A hőmérsékletfüggést leíró Eötvös-törvény:

$$\gamma W_m^{2/3} = k(T_{kr} - T),$$

majd a Ramsey által módosított törvény, mely figyelembe veszi hogy sok anyagnál a felületi feszültség már a kritikus hőmérséklet alatt megszűnik:

$$\gamma W_m^{2/3} = k(T_{kr} - T - 6)$$

Az egyenletben k az úgynevezett Eötvös-állandó, melynek értéke számos folyadékra (CCl_4 , benzol, nitrobenzol, dietil-éter) közel azonos,

$$k = 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Az Eötvös-állandó entrópia dimenziójú mennyiség, így a felület rendezettségére utal. Erősen asszociáló folyadékokra (víz, etanol, ecetsav) k jelentősen kisebb ezen értéknél.

A $\gamma W_m^{2/3}$ mennyiség (energia dimenziójú) kapcsolatba hozható a felületi szabadentalpia-többséggel.

A felületi feszültség és a sűrűség

Történetileg fontos adat a parachor, melyet a szerkezetkutatásban használtak. Tapasztalat szerint ugyanis a

$$\frac{\gamma^{1/4}}{\rho_f - \rho_g} = \text{konstans} .$$

A nevezőből, melyben a folyadékfázis és a gőzfázis sűrűségének különbsége szerepel, a gőz sűrűségét elhanyagolva, majd a kifejezést a moláris tömeggel szorozva jutunk a parachornak nevezett mennyiséghez.

$$\frac{\gamma^{1/4}}{\rho_f} M = \gamma^{1/4} V_m = P$$

A P parachor kapcsolatba hozható például a kritikus állapotjelzőkkel is.

GÖRBÜLT FELÜLETEK GŐZNYOMÁSA

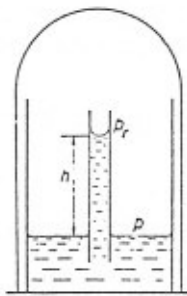
A felület görbületét a görbületi sugárral jellemezzük. A görbületi sugár pozitív, ha a gázfázis felől homorú (pl. víz kapillárisban).

A görbült felületek feletti gőznyomás eltér a sík felületekétől. Jellemzésére az eltérés mértékét, $\Delta p/p$ -t szokás megadni, ahol $\Delta p = p_f - p$.

Hajtsuk végre a következő kísérletet:

Sík felületű folyadékba kapillárist helyezünk. Általában a folyadékszint a kapillárisban magasabban van, mint az edényben. A rendszert búrával letakarjuk, a gőztérben csak a folyadék gőze található. A rendszer egyensúlyi.

ÁBRA: RM jegyzet 5.5. ábra



5.5. ábra A görbült felületek gőznyomásának kiszámításához elképzelt kísérlet rajza

Miért emelkedik a folyadék a kapillárisban, hiszen így felülete homorú lesz a kapillárisban, ami folyadék-gőz felületnövekedést jelent.

A jelenség oka, hogy egy újabb felület jön létre, a folyadék-üveg felület. Ha a folyadék-üveg kölcsönhatási energia vonzó (vonzóbb mint a víz-víz kölcsönhatás), akkor a rendszerben olyan spontán folyamat játszódik le, melynek során a folyadék-üveg érintkezési felület megnő. Eközben a gravitációs térben a részecskék energiája nő, valamint megnő a folyadék-gőz határfelület nagysága. A szabadentalpiát csökkentő és növelő tényezők egyenlővé válásáig emelkedik a kapillárisban a folyadékszint, a folyadék-gőz határfelület homorúvá válik. (A jelenség mechanikai erők egyensúlyával is kifejezhető.) Így viselkedik például a víz üvegkapillárisban.

Ha a folyadék-üveg kölcsönhatás kedvezőtlenebb a folyadék-folyadék kölcsönhatásnál, akkor a folyadék szintje csökken a kapillárisban, a meniszkusz domborúvá válik! Lásd a higany viselkedését üvegkapillárisban.

Kvantitatív megfontolások az erők egyensúly alapján

A kapillárisban a folyadékoszlop súlya:

$$F_{le} = mg = V\rho g = r^2 \pi h \rho g$$

ρ : a folyadék sűrűsége

g : gravitációs gyorsulás

r : kapilláris sugara

h : folyadékoszlop magassága

A kapillárisban a létrejött homorú folyadékfelület nagyságát csökkentő erő (a folyadékoszlopot felfelé húzó erő) számítása a folyadékszint dr emeléséhez szükséges munkából számítható. Feltételünk, hogy a meniszkuszt egy gömbfelület feleként közelítjük. Képzeljük el, hogy a meniszkusz alját dr -rel emeljük úgy, hogy a meniszkusz felső peremének magassága nem változik.

A felület megváltozása: $d\sigma = 2\pi r dr$

A felület megváltozásához szükséges munka: $dw = \gamma d\sigma = 2\pi r \gamma dr$

Mivel a munka egyenlő erő szorozva elmozdulás:

$$F_{fel} = 2\pi r \gamma$$

A két erő egyensúlyából (elhanyagolva folyadék-üveg felület kialakításáért felelős határfelületi feszültség tagot):

$$r^2 \pi h \rho g = 2\pi r \gamma$$

A kifejezésből kiszámolható a kapilláris magassága:

$$h = \frac{2\gamma}{r\rho g} .$$

A módszer kiválóan alkalmazható folyadékok felületi feszültségének mérésére.

Kapillaritás jelentősége: talaj vízgazdálkodása, növények életműködése, vegyipari elválasztási műveletek.

A görbületi nyomás

A felfelé irányuló erő felírható egy nyomástag és a felület szorzataként is:

$$p_{fel} = F_{fel} / A = \frac{2\pi r \gamma}{\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r}$$

Ez a nyomás a görbületi nyomás.

A görbületi nyomást kifejező egyenlet a Laplace-egyenlet egy példája. A Laplace egyenlet szerint ugyanis, egy határfelület konkáv (belső) oldalán a p_b nyomás mindig nagyobb, mint a konvex (külső) oldali p_k nyomás (levezetést ld. az Atkins könyvben).

$$p_b = p_k + \frac{2\gamma}{r}$$

Nézzük a nyomásviszonyokat a kapilláris görbült felületén!

A h magasságban a gőz nyomását a barometrikus magasságformula adja meg.

$$p_h = p_0 e^{-Mgh/RT}$$

Ez a nyomás (gőznyomás) kisebb, mint a sík felület feletti nyomás, de a görbült felület ebben a magasságban van egyensúlyban a gőzfázissal!

Az exponenciális függvényt sorbafejtve, kiszámolható a h magasságban történt relatív nyomáscsökkenés:

$$\frac{p_h - p_0}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = -Mgh/RT$$

Ne feledjük:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \dots$$

A h magasságban (görbült felület felett) mért gőznyomás (relatív gőznyomás-változás) tehát kapcsolatba hozható a felületi feszültséggel (hiszen a h magasságot ismerjük!):

$$\frac{\Delta p}{p_0} = -\frac{M}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{r\rho}$$

A görbült felületek fölött kialakuló gőznyomás és a sík felületek feletti gőznyomás eltérésének számos jól ismert következményét ismerjük:

1. Felhőképződés: meleg, párás levegő felemelkedése \rightarrow lehűlés a magasabb rétegekben \rightarrow kicsapódás felhőként? \rightarrow bár termodinamikailag ez lenne várható, a képződő kis cseppek gőznyomása nagyobb, így gyorsan párolognak \rightarrow a gőz túlhűl. (Csepp: parányi folyadéktérfogat, melyet egyensúlyban lévő gőze vesz körül, $r < 0$)
2. Kis folyadékcseppek gőznyomása nagyobb, ezért átdesztillálnak a nagyobb cseppekbe.
3. Forralás: a folyadék túlhevülhet, a forrás magasabb hőmérsékleten kezdődik. A forrásnál képződő kicsi lyukak, üregek gőznyomása kisebb mint a sík felületé, ezért hajlamos a megszűnésre, kondenzálódásra, illetve magasabb hőmérséklet szükséges a külső légköri nyomás eléréséhez! (Üregek: a folyadékban levő gőzzel töltött lyukak, $r > 0$)
4. A folyadékkal telt lyukak nehezebben száradnak.
5. Fordított jelenség a kapilláris-kondenzáció.

EGYSZERŰ ÉS KEVÉSBÉ EGYSZERŰ FELÜLETI JELENSÉGEK

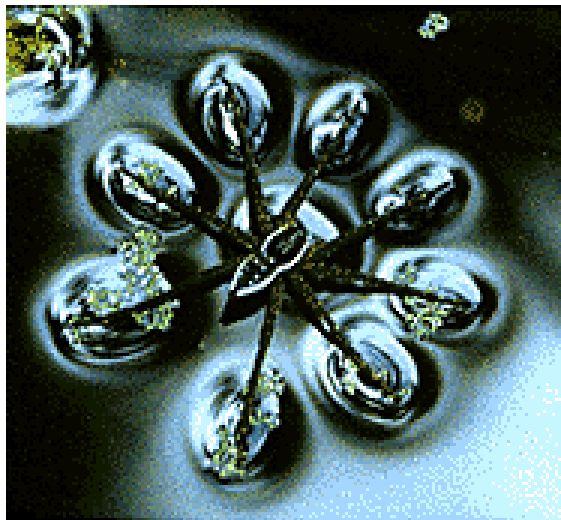
Tengerpart: homokvárak

(<http://whyfiles.org/shorties/031sandcastle/index.html>)



Vízen járás: vízipók

(http://whyfiles.org/shorties/015walk_on_water/index.html)

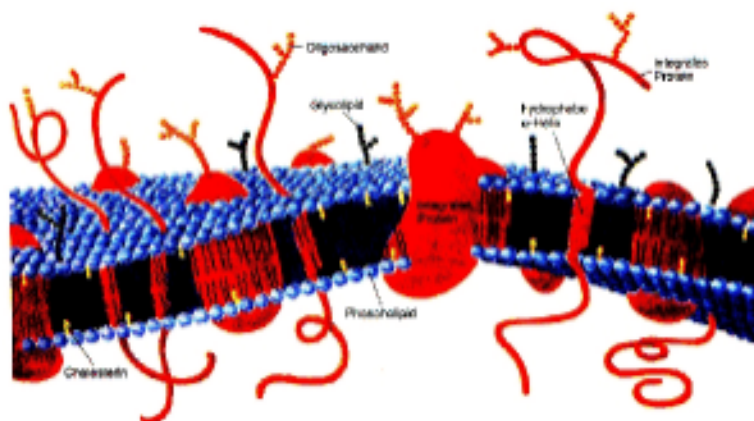


Kolloid részecskék: az ősi egyiptomi tinta

Víz + őrölt faszén keveréke – nem működik

Víz + őrölt faszén keveréke + arab gumi (helyi fa gyantája) – működik!

Membrán biofizika



Sejtfalak – membránok – szabályozzák mi közeledhet és mi nem, mi juthat át és mi nem.