Элементы термодинамики поверхностных явлений на искривленных границах раздела

Рассмотрены особенности термодинамики поверхностных явлений в трехфазных системах твердое тело/жидкость/пар: контактный угол смачивания и правило «трех сигм» Юнга-Дюпре, адгезия и когезия, смачивание и растекание, кривизна поверхности и уравнения Гаусса, Лапласа-Юнга и Кельвина, зависимость химического потенциала от кривизны поверхности

Движущая сила всех процессов на поверхности – стремление минимизировать избыточную свободную энергию, определяемую в общем виде соотношением

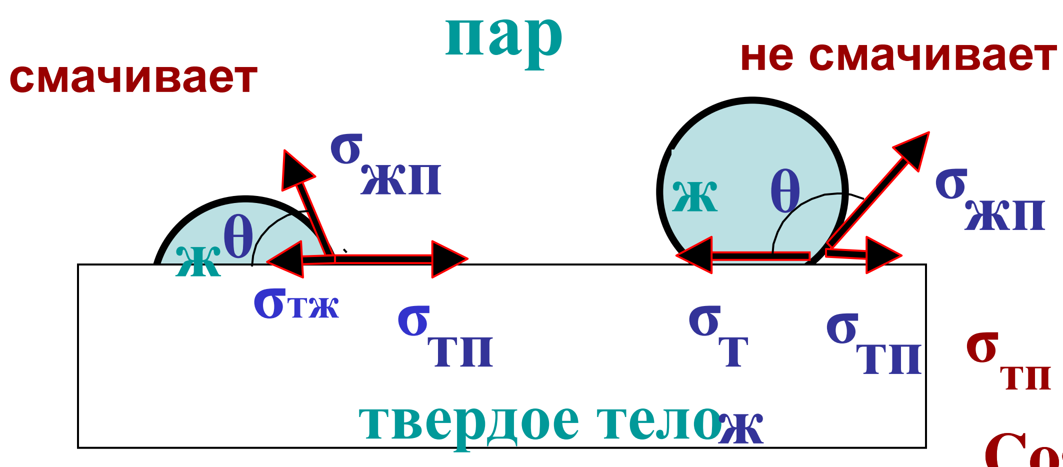
$$\Sigma\sigma_i A_i \Rightarrow 0$$

Начнем с простейших «классических» ситуаций

Капля жидкости на плоской твердой жесткой поверхности

Граничная линия п/ж, п/т, т/ж – периметр смачивания

$$\Sigma\sigma_i A_i \Rightarrow 0$$



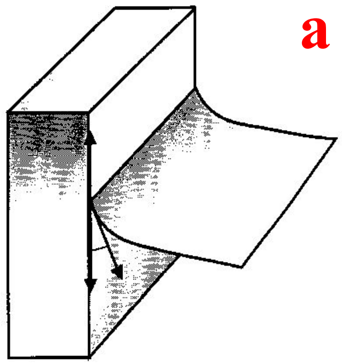
$$\sigma_{тп} = \sigma_{тж} + \sigma_{пж}\mathrm{Cos}\,\theta$$

$$\mathrm{Cos}\,\theta = (\sigma_{тп} - \sigma_{тж})/\sigma_{пж}.$$

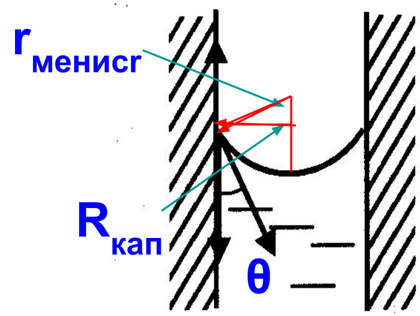
Уравнение Юнга-Дюпре

Профили жидкости на трехфазной границе

смачивание



a



b

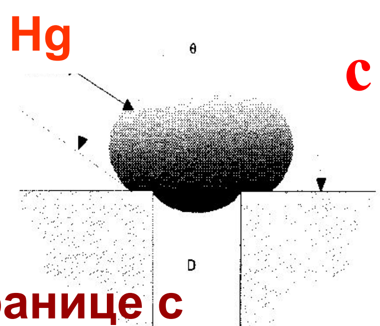
$\theta < 90^0$

$1 > \cos\theta > 0$

$r_{мениска} = R_{капил}/\cos\theta$

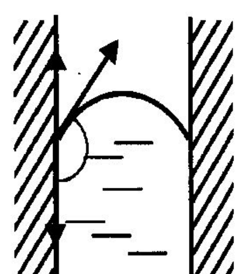
Жидкость у плоской стенки

Жидкость в капилляре



c

Ртуть на границе с отверстием



d

не смачивание

$\theta > 90^0$

$0 > \cos\theta > -1$

Основное соотношение для условий равновесия на трехфазной границе пар/жидкость/твердая фаза

уравнение Юнга-Дюпре

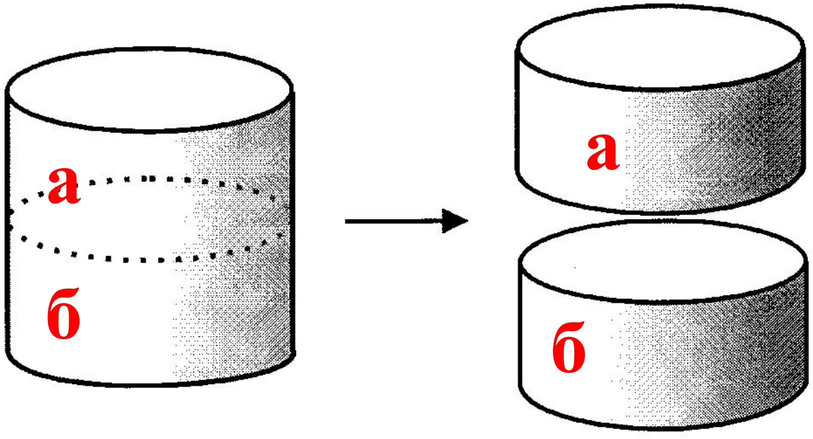
$$\sigma_{тп} = \sigma_{тж} + \sigma_{пж} \cos\theta$$

соответствует условию равновесия на границе трех фаз в виде

$$\Sigma \sigma_i A_i \Rightarrow 0$$

Значения Cos θ могут быть выражены через работы *адгезии* и *когезии*

Когезия и адгезия



- Работа разрыва столбика единичного сечения:

Когезия –если фазы идентичны: $W_k = 2\sigma_{пж}$,

Адгезия – разные фазы:

$W_a = \sigma_{пж} + \sigma_{тп} - \sigma_{тж}$

$$W_a/W_k = 0.5\,(1 + \cos\theta)$$

$$\cos\theta = 2W_a/W_k - 1 = W_a/\sigma_{пж} - 1.$$

когезия – взаимодействие G/G, адгезия взаимодействие G/H

Типовые ситуации

$W_a / W_k > 1.0$ ***неограниченное растекание*** **(θ нет)**

$W_a / W_k = 1.0$ ***полное смачивание*** **($\theta = 0^0$; $\cos\theta = 1.0$)**

$1.0 > W_a / W_k > 0.5$ ***смачивание*** **($90^0 > \theta > 0^0$, $\cos\theta < 1$)**

$W_a / W_k = 0.5$ ***равновесие*** **($\theta = 90^0$, $\cos\theta = 0$)**

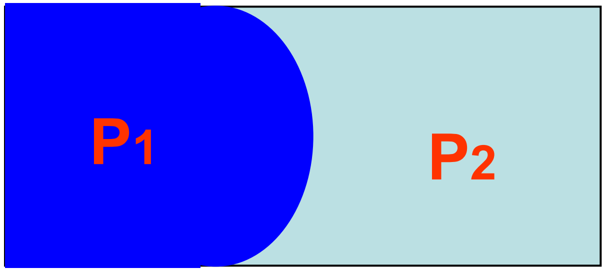
$0.5 > W_a / W_k > 0$ ***не смачивание*** **($180^0 > \theta > 90^0$, $\cos\theta < 0$)**

Реальные фазы имеют замкнутую форму и конечные размеры, что неизбежно приводит к непрерывному или локальному *искривлению межфазовой границы*.

Кривизна поверхности влияет на условия равновесия и порождает ряд особенностей термодинамики поверхностных явлений на искривленных границах раздела

В равновесных условиях на искривленной поверхности раздела ж/пар (или ж/ж) возникает градиент давлений ΔP; давление всегда выше со стороны выпуклой фазы.

$$\Delta P = 2\sigma_{пж}/r_m$$



Этот закон в 1806 г одновремен-но открыли Лаплас и Юнг. Лаплас дал более строгую формулировку, поэтому чаще называют ***законом Лапласа***

- **Позже Гаусс доказал теорему: для поверхностей с *постоянной средней кривизной* H во всех точках малые приращения поверхности dA связаны с приращением объема dV**

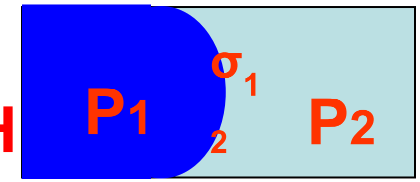
$$|dA/dV|_r = 2/r_m = H$$

Средний радиус кривизны

Средняя кривизна

Уравнение Лапласа-Юнга

Уравнение



$$\Delta P_{12} = (P_1 - P_2) = 2\sigma_{12}/r_m = \sigma_{12}(dA/dV) = \sigma_{12}H$$

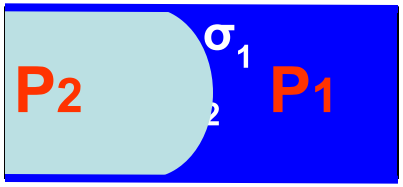
применимо к любой искривленной межфазной поверхности ж/п или ж/ж и определяет условие механического равновесия в связанной «капле» (домене) жидкости, граничащей с паром или другой ж.

Кривизна всех участков межфазной поверхности должна быть одинакова, различие кривизны устраняется соответствующим переносом в объеме флюидов за счет возникающего перепада давлений ΔP.

Поэтому равновесные поверхности раздела ж/п или ж/ж должны быть *поверхностями постоянной средней кривизны* H = Const.

Уравнение Лапласа-Юнга $\Delta P = 2\sigma/r_m$

В случае воды при 20^0 С величина **ΔP** в сферических менисках радиуса

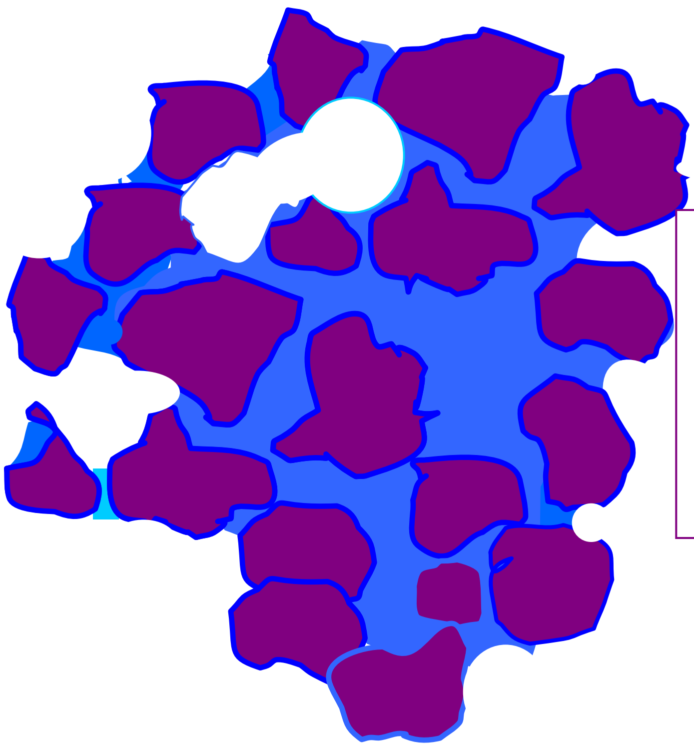


- **1 нм 1450 атм**
- **10 нм 145 атм**
- **100 нм 14.5 атм**

1000 нм = 1 мкм 1.45 атм

Для неполярных органических жидкостей величина σ ~в 3 раза ниже

Произвольная область (домен), заполненная жидкой фазой



В равновесных условиях все радиусы кривизны r_m на границе ж/п должны быть одинаковы, $r_m = const$

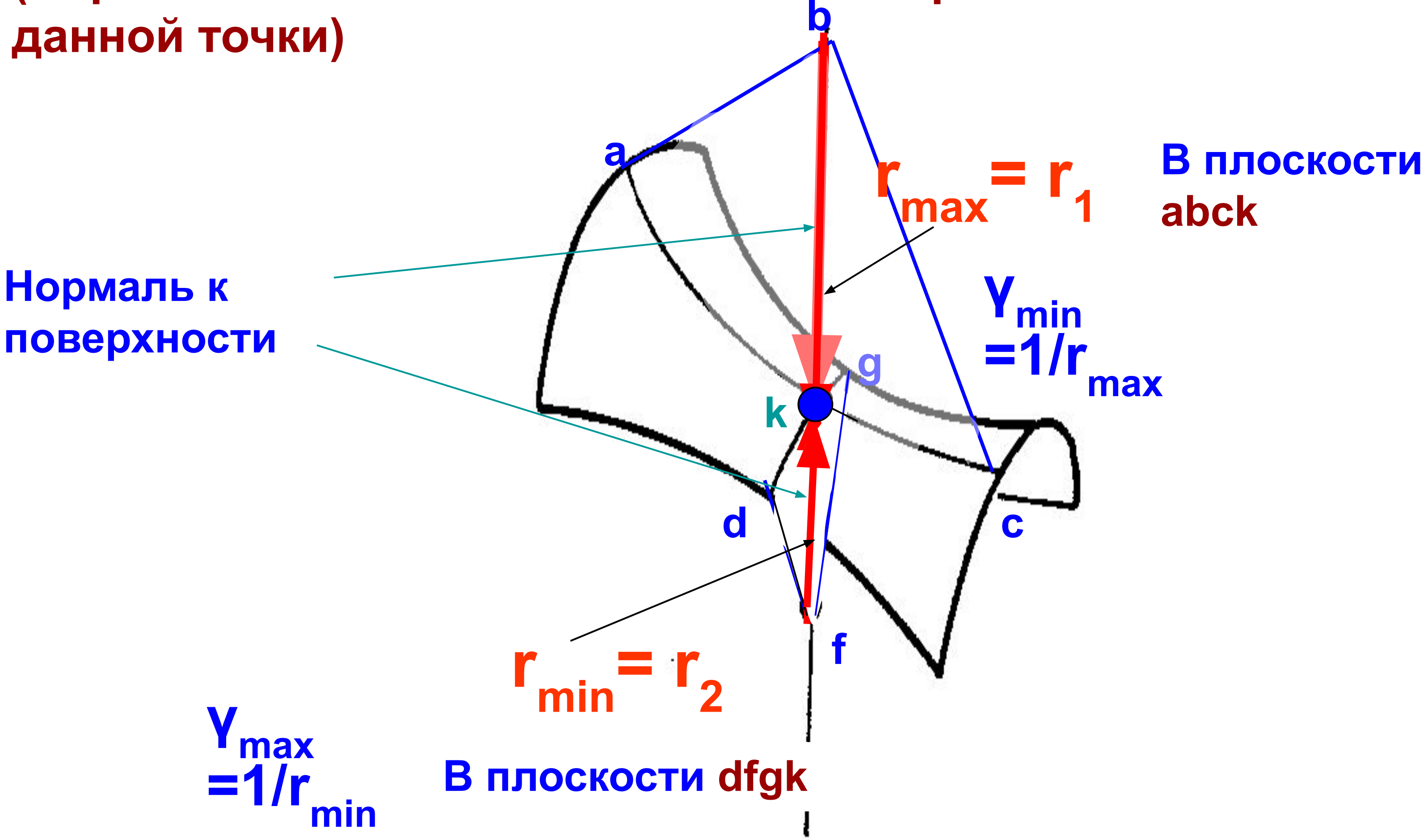
Кратко обсудим понятия кривизны и радиусов кривизны поверхностей.

Кривизна поверхности

Кривизна поверхности в точке характеризуется радиусами кривизны r_1 и r_2 линий пересечения этой поверхности двумя взаимоперпендикулярными плоскостями, включающими нормаль к поверхности.
Положение секущих плоскостей выбирается так, чтобы r_1 и r_2 соответствовали максимальному и минимальному значениям из всех возможных. Такие радиусы называют ***главными радиусами кривизны*** r_{min} и r_{max}, а обратные им значения кривизн – ***главными кривизнами*** $\gamma_{min} = r_{max}^{-1}$ и $\gamma_{max} = r_{min}^{-1}$

Кривизна поверхности в выбранной точке k

(мера ее отклонения от плоскости в окрестностях данной точки)



Средняя кривизна поверхности **$H = (1/2)(1/r_{min} + 1/r_{max}) = (1/2)(\gamma_{max} + \gamma_{min}) = 1/r_m$ - *средний радиус* кривизны**

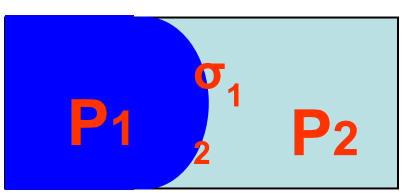
Кривизна и радиус кривизны поверхности

В приложениях также используется *гауссовская кривизна*

$$G_k = \gamma_{min}\,\gamma_{max} = (1/\,r_{min})(1/r_{max})$$

Знак кривизны:

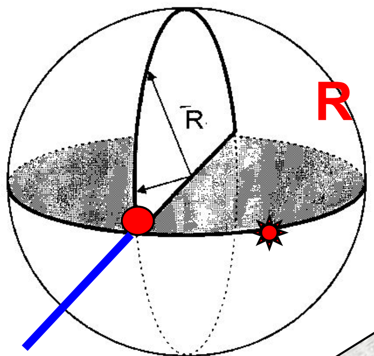
Положительная кривизна –поверхность выпукла, отрицательная –вогнута относительно наблюдателя .



Примеры поверхностей

с H = Const

Поверхность сферы



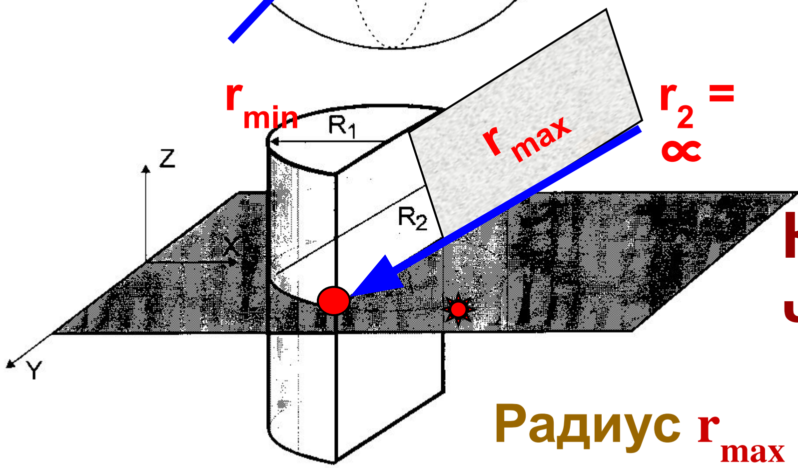
Радиусы кривизны в точке на поверхности сферы $r_{min} = r_{max} = R$,

$1/r_m = ½(1/R + 1/R)$, поэтому

средний радиус кривизны $r_m = R$,

гауссова кривизна

$G_k = 1/R^2$



Кривизна в точках на цилиндри-ческой поверхности:

Радиус $r_{max} = \infty$ (образующая цилиндра),

r_{min}=R (радиус цилиндра), $1/r_m = (1/2)(1/R)$

средний радиус кривизны r_m = 2R цилиндра,

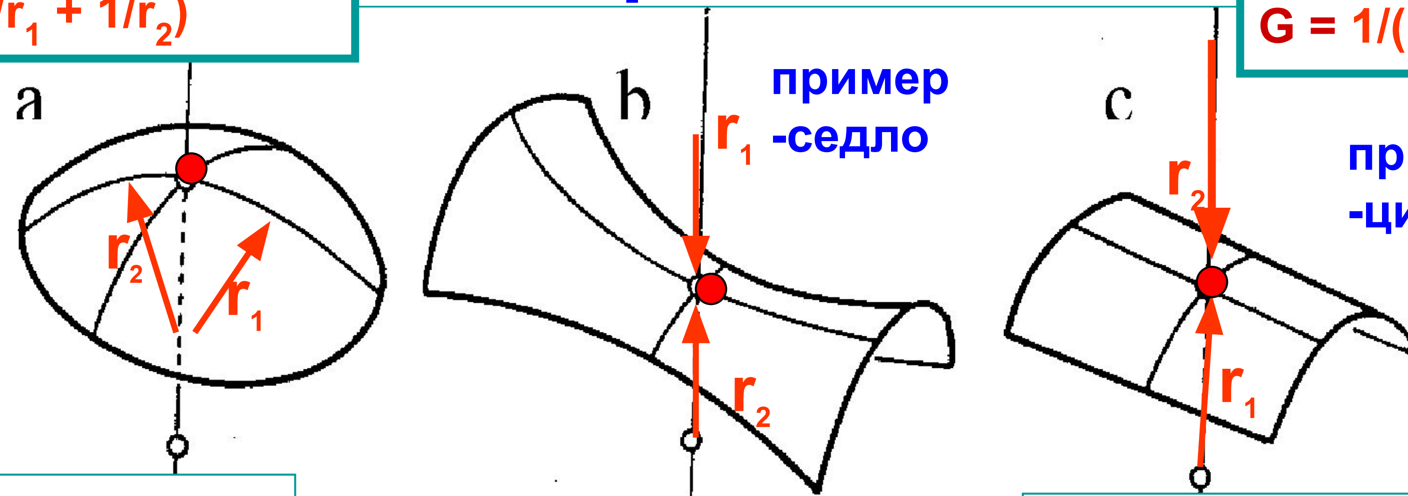
$G_k = (1/r_{min})(1/r_{max}) = 0$

Основные типы кривизны точек на поверхности

$H = \frac{1}{2}(1/r_1 + 1/r_2)$

$G = 1/(r_1 r_2)$

пример -сфера



пример -цилиндр

Эллиптическая (знаки r_1 и r_2 одинаковы)
$G_k > 0$, $H \neq 0$

При $r_1 = r_2$ во всех точках – поверхность постоянной средней кривизны (сфера)
$H = r^{-1} = Const$; $r_m = R$

Гиперболическая (седловидная) поверхность, r_1 и r_2 *разные знаки*), $G_k < 0$,
H – разные значения,

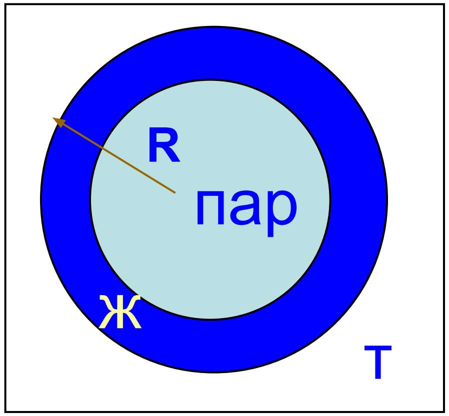
при $r_1 = -r_2$
$H = Const = 0$
$r_m = \infty$

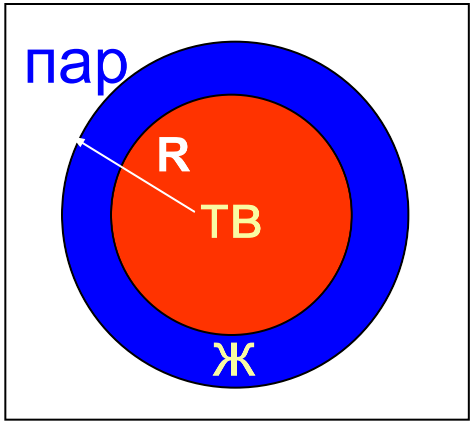
Параболическая
$r_2 = \infty$, $\gamma_2 = 0$, $\gamma_1 \neq 0$
$G_k = 0$, $H = 1/2r_1$

При $r_1 = Const$ во всех точках - круглый цилиндр
$r_m = 2r_1$, $H = const$

Особый интерес представляют поверхности постоянной кривизны $H = Const$

Поверхность круглого цилиндра радиуса R вдали от торцов имеет постоянный радиус кривизны r_m=2R



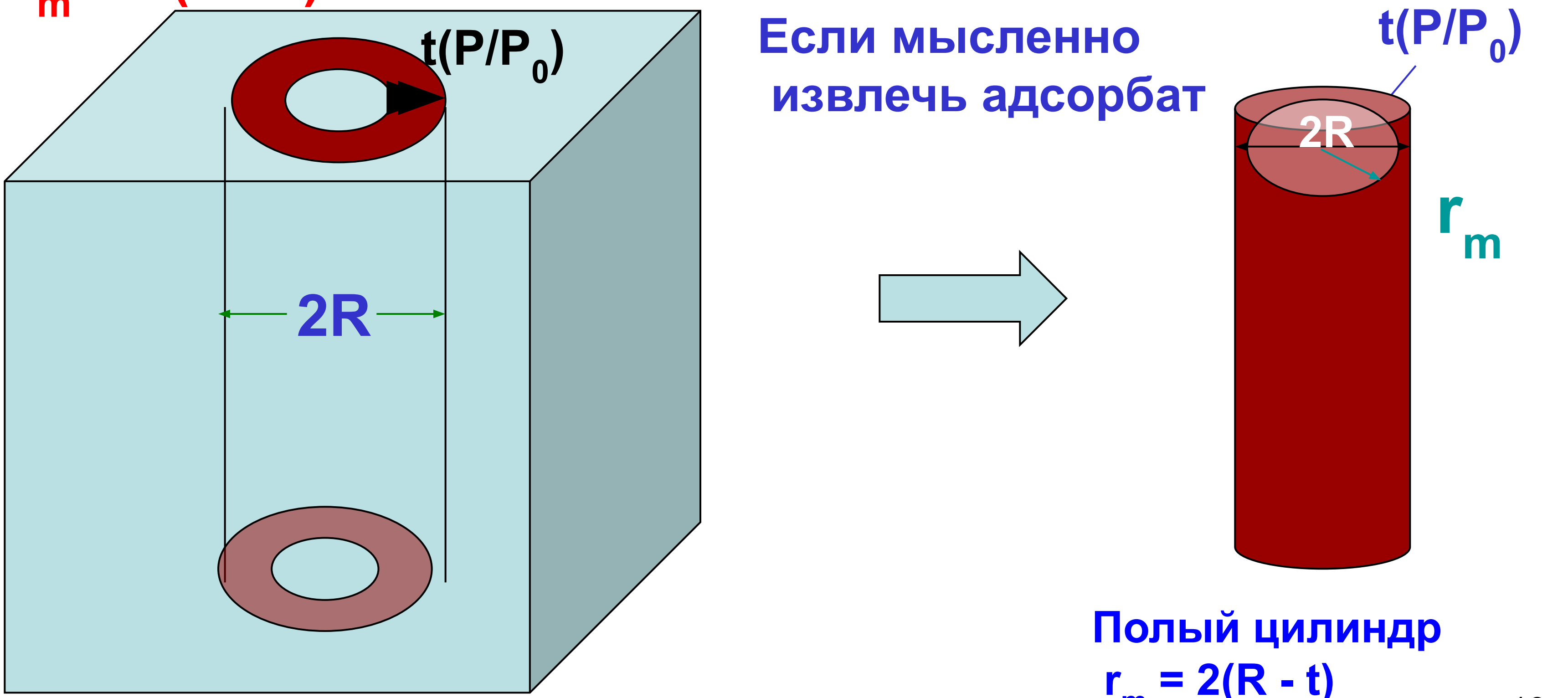


Средняя кривизна ж/п ***в цилиндрическом капилляре*** *отрицательна* (поверхность ж вогнута относительно фазы п)

Средняя кривизна ж/п ***на поверхности цилиндра*** *положительна* (выпукла относительно фазы п)

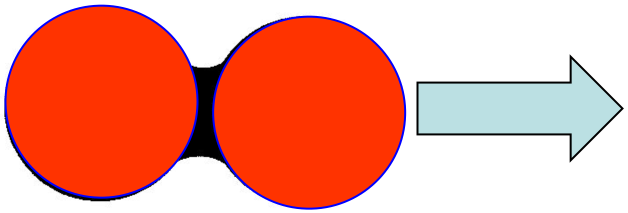
КК в цилиндрических порах «без дна»

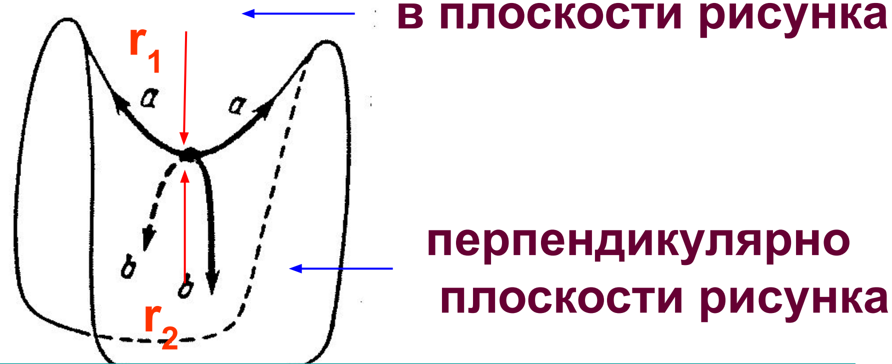
В цилиндрических порах адсорбционная пленка $t\ (p/p_0)$ на стенках формирует вогнутый цилиндрический мениск с радиусом кривизны $r_m = 2(R - t)$



Полый цилиндр $r_m = 2(R - t)$

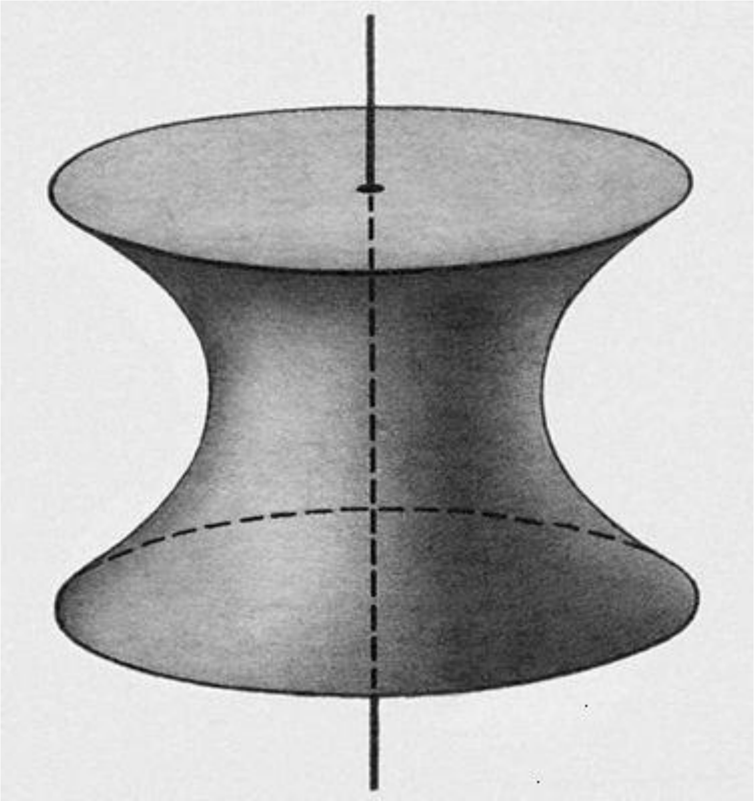
Мениски смачивающей жидкости между частицами образуют *гиперболические* поверхности с H=Const



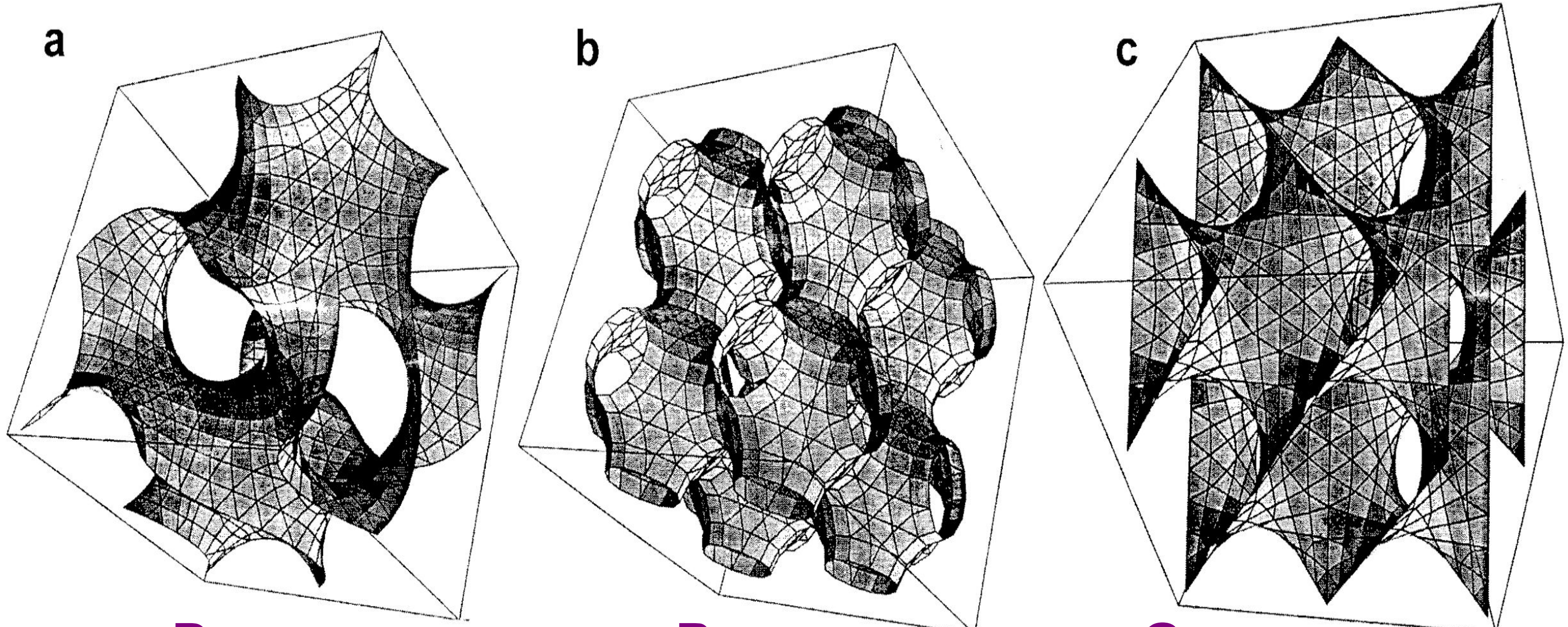


Профиль мениска жидкости между непосредственно касающимися или не касающимися твердыми сферами – нодоид - поверхность постоянной средней кривизны $H = Const$ с разными знаками главных радиусов r_1 и r_2 ($G<0$).
При $r_1 = - r_2$ образуется катеноид с $H = 0$ и средним радиусом $r_m = \infty$.

Катеноид - *гиперболическая* поверхность с H=0



Примеры сложных гиперболических поверхностей с нулевой средней кривизной $H = 0$

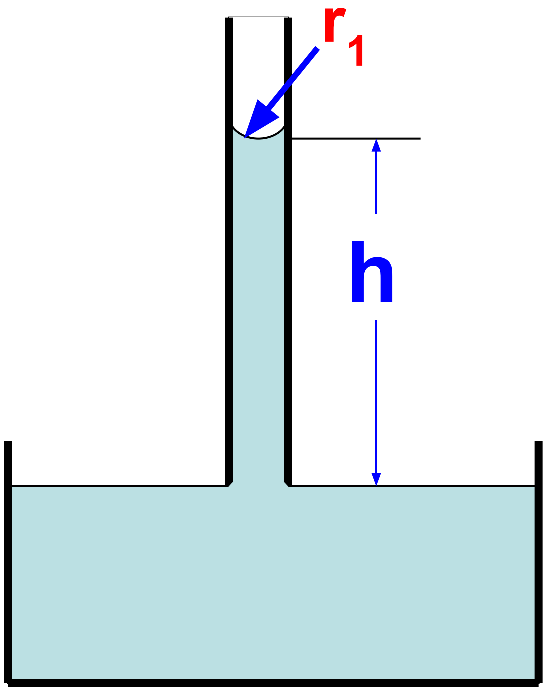


D-поверхность P-поверхность G-поверхность

Такую поверхность образуют мыльные пленки и мицеллярные структуры из ПАВ

Простейший пример: поднятие смачивающей жидкости в капилляре

Под вогнутой поверхности жидкости давление ниже внешнего. На этом основан эффект самопроизвольного поднятия жидкости в тонких капиллярах до уравновешивающей высоты.



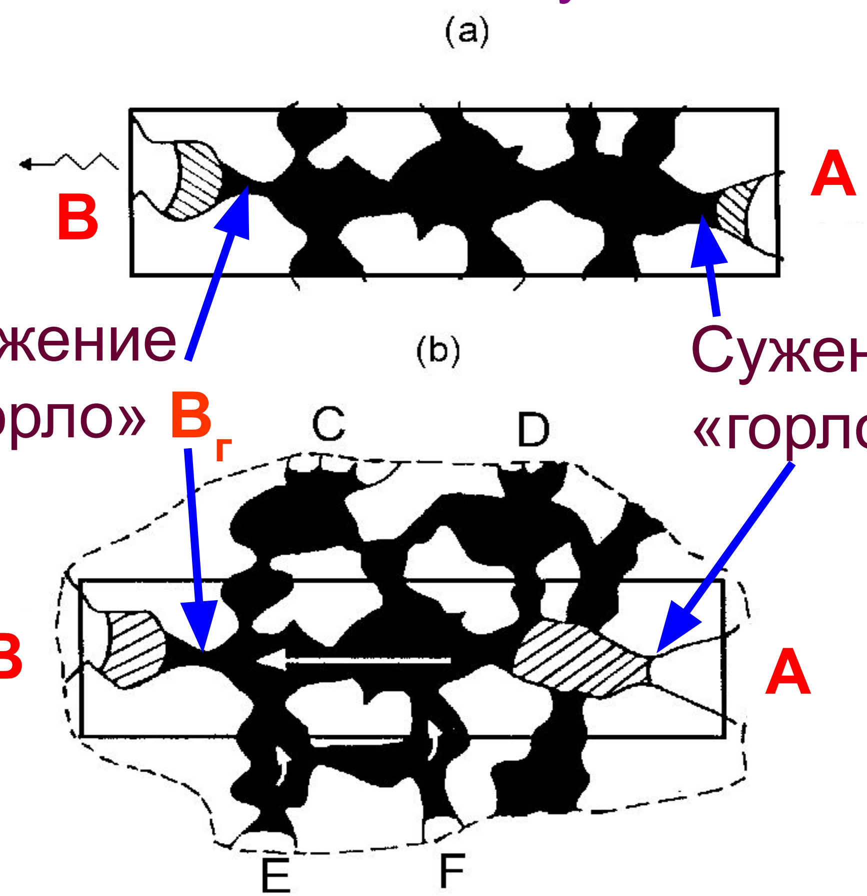
$$\Delta P_ж = 2\sigma_{жп}/r_1 = (\rho_ж - \rho_п)gh$$

с учетом угла смачивания – формула Жюрена

$$h = 2\sigma_{жп}Cos\theta/(\rho_ж - \rho_п)gr_1$$

Механическое равновесие в сложном капилляре

Объем жидкости уменьшается из-за испарения



Сужение «горло» $B_г$

Сужение «горло» $A_г$

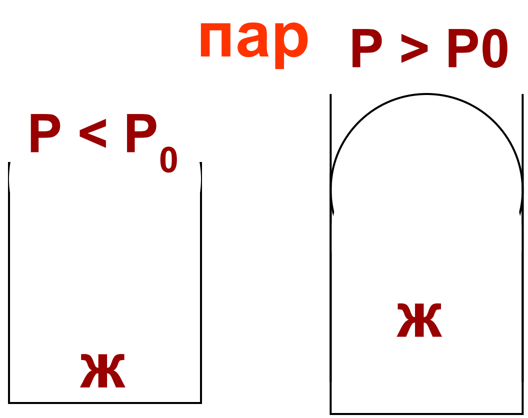
Исходная равновесная ситуация $r_A = r_B$

Пусть горло $r_{гA} > r_{гB}$

Равновесная ситуация $r_A = r_B$ после прохождения горла $A_г$

Связь равновесного давления пара $P_п$ с кривизной поверхности жидкости (уравнение Кельвина)

$$P = P_0 \exp(\pm 2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$$

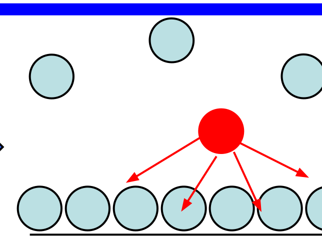


P_0- равновесное давление над плоской поверхностью ж

Уравнение Кельвина

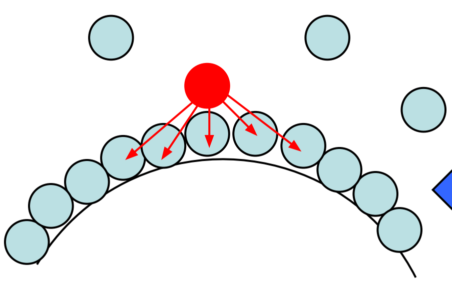
$$P = P_0 \exp(\pm 2\sigma_{пж} V_m / r_m RT) \approx P_0 (1 \pm \sigma_{пж} V_m / rRT),$$

Плоская поверхность, $r_m = \infty$, при $T = Const$ давление пара Ро



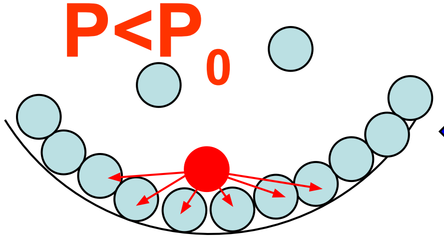
P_0

$P > P_0$



Выпуклая поверхность, $r_m > 0$, давление пара $P > P_0$ т.е. **больше**, чем над плоскостью

$P < P_0$



Вогнутая поверхность, $r_m < 0$ давление пара $P = P_0 \exp(-2\sigma_{пж} V_m / r_m RT) \approx P_0 (1 - H\sigma_{пж} V_m / RT)$ т.е. **меньше**, чем над плоскостью

Уравнение Кельвина

- $P = P_0 \exp(\pm 2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$ - **упругость пара**
- $C = C_0 \exp(\pm 2\sigma_{пж} V_m / r_m RT)$ – **растворимость**

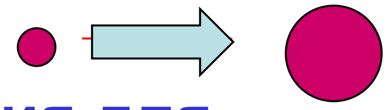
(уравнение Гиббса-Оствальда-Фрейндлиха)

«атмосфера» над частицами или каплями в равновесии зависит от кривизны и размера

P или C < P или C < P или C

Следствия уравнения Кельвина:

1. **Самопроизвольная капиллярная конденсация пара в капиллярах вогнутой формы при $P < P_0$;**
2. **Переконденсация (рост крупных капель за счет мелких);**



3. **Необходимость пересыщения для самопроизвольного образования выпуклых капель.**

В адсорбционных процессах капиллярная конденсация происходит обычно в мезопорах и сопровождается ростом адсорбции и появлением гистерезиса на изотермах адсорбции/десорбции.