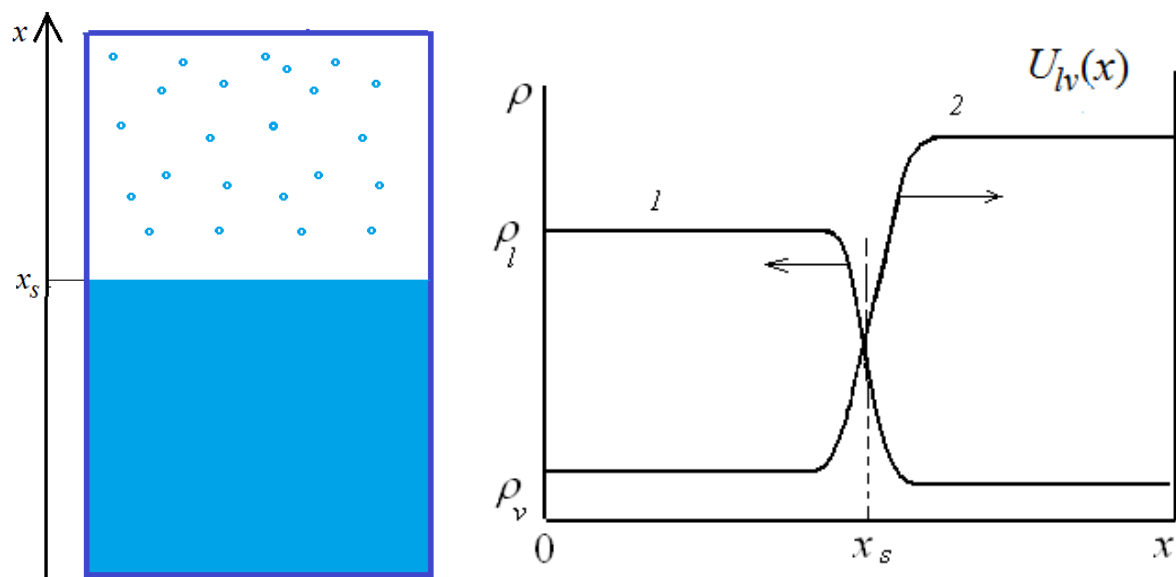


Лекция 3. СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ

Поверхностные силы. Поверхностное натяжение

Рассмотрим систему, содержащую жидкость и равновесный с ней пар. Распределение плотности в системе показано на рисунке.



Как показано в статистической механике, распределение плотности подчиняется закону (распределению) Больцмана

$$\rho(x) = \rho_0 \exp\left[-\frac{U_{lv}(x)}{RT}\right], \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность в точке нулевого значения потенциала (нормировочная постоянная), $U_{lv}(x)$ – потенциальная энергия молекул, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Повышенная плотность жидкости (по сравнению с паром) говорит о том, что жидкость как бы находится в потенциальной яме. Наличие этой потенциальной ямы обусловлено не внешними силами, а коллективными силами притяжения, действующими между молекулами. В переходной зоне плотность жидкости/пара отличается от равновесной для данных давления и температуры. Значит, веществу в этой зоне можно приписать некоторую *положительную* энергию.

Увеличим площадь межфазной поверхности обратимым образом (при постоянных объеме и температуре) на малую величину ds . Тогда совершаемая при том работа будет пропорциональная ds :

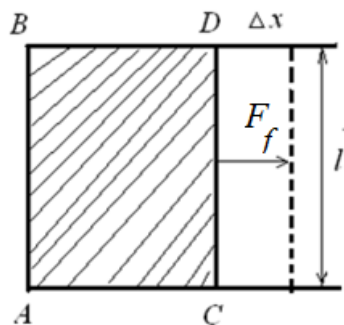
$$dW = \sigma ds. \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности σ называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Он является основной термодинамической характеристикой межфазной поверхности.

Работа, совершаемая над телом при постоянной температуре, совпадает с изменением его свободной энергии $d\mathcal{F} = dW$. Это говорит о том, что коэффициент поверхностного натяжения представляет собой *свободную энергию единицы поверхности* жидкости.

Важно: поверхностное натяжение можно определить и как *силу, действующую на единицу длины линии* ($\sigma^* = F / l$), ограничивающую поверхность. Мы использовали для так определенной величины поверхностного натяжения символ другой символ σ^* , но можно показать

Эквивалентность поверхностного натяжения и поверхностной энергии



При смещении перемычки на расстояние Δx под действием силы F_f совершается работа против поверхностных сил

$$\Delta W_f = F_f \Delta x = 2F \Delta x = 2\sigma^* l \Delta x. \quad (3)$$

Двойка появилась, поскольку у пленки две поверхности.

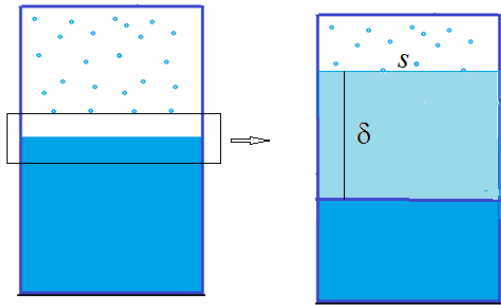
В то же время, можно сказать, что совершается работа, затрачиваемая на увеличение поверхности пленки ΔS :

$$\Delta W_s = \sigma \Delta s. \quad (4)$$

Поскольку $\Delta S = 2l\Delta x$, а работы ΔW_f , и ΔW_s должны совпадать, то совпадают и коэффициенты: $\sigma^* = \sigma$, характеризующие поверхностное натяжение и поверхностную энергию. Символ σ^* в дальнейшем не используем, а оперируем только с σ .

Для численного выражения σ используют единицы мДж/м² и мН/м (как следствие двух определений поверхностного натяжения).

Метод поверхностного слоя конечной толщины



Принимается, что слой конечной толщины δ представляет собой самостоятельную фазу, свободная энергия которой на величину σS превышает свободную энергию жидкости того же объема $V_s = \delta S$. В этом случае рассчитывают полные значения энергии, энтропии, массы и других термодинамических функций «поверхностной фазы» объемом V_s и включают их в рассмотрение при анализе термодинамического поведения системы в целом. Основная проблема – неопределенность величины δ .

Методы избыточных термодинамических функций поверхностного слоя (метод Гиббса)

Реальная переходная зона между жидкостью и паром названа Гиббсом *физической поверхностью разрыва*. Вместо реальной межфазной границы Гиббс ввел *разделяющую поверхность*, к которой относятся поверхностные характеристики.

Важно: физическая поверхность разрыва представляет собой переходную зону жидкость/пар и имеет конечную толщину, разделяющая поверхность – чисто геометрическое понятие и толщины не имеет.

Принимается, что разделяющая поверхность раздела (напр., жидкость/пар) является чисто геометрической, так что полный объем системы V равен сумме объемов двух фаз

$$V = V_l + V_v, \quad (5)$$

где V_l - объем жидкости, V_v - объем пара.

Важно: разделяющая поверхность выбирается специальным образом.

Мысленно экстраполируем все термодинамические характеристики фаз непрерывным образом до введенной поверхности, например, для плотности

$$\Delta\rho = \rho(x) - \rho_l, x < x_s; \Delta\rho = \rho(x) - \rho_v, x > x_s$$

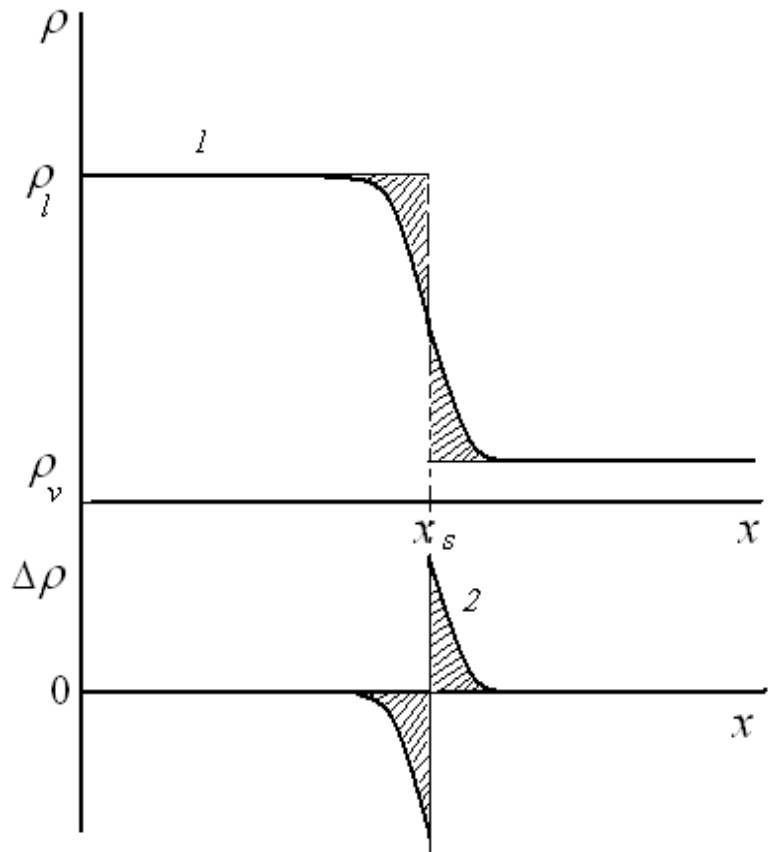
Тогда, например, для полной массы системы M мы можем записать следующее соотношение

$$\rho_l V_l + \rho_v V_v + M_s = M, \quad (6)$$

где M_s - масса поверхностного слоя, которая определяется разностями истинных и экстраполированных распределений плотности в

граничных слоях и называется *поверхностным избытком массы*

$$M_s = s \left[\int_{-\infty}^{x_s} (\rho(x) - \rho_l) dx + \int_{x_s}^{+\infty} (\rho(x) - \rho_v) dx \right] = s \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\rho(x) dx. \quad (7)$$



Аналогично вводятся и другие характеристики поверхностного слоя, например, для избыточной свободной энергии можно написать

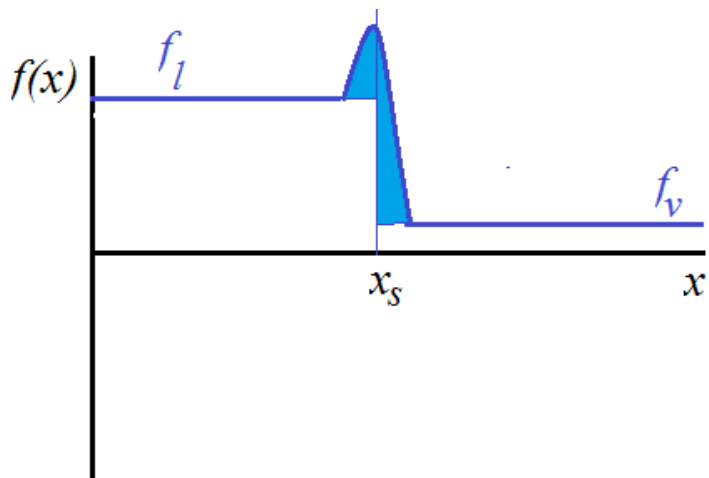
$$\mathcal{F}_S = s \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f(x) dx = s \int_{-\infty}^{x_s} [f(x) - f_l] dx + s \int_{x_s}^{+\infty} [f(x) - f_v] dx, \quad (8)$$

где f_l, f_v - плотности свободной энергии объемных жидкости и пара, $f(x)$ - плотность свободной энергии флюида с учетом межфазного слоя.

Важно: величины избыточных характеристик M_S, \mathcal{F}_S и др. зависят от выбора разделяющей поверхности.

Можно выбрать разделяющую поверхность так, что $M_S = 0$. Для этого формуле (7)

выбираем x_s таким образом, чтобы интеграл обратился в нуль. В этом случае говорят об *эквимолекулярной разделяющей поверхности*. Другие возможные выборы разделяющей поверхности будут рассмотрены позже.



Термодинамические характеристики поверхностного слоя

При изменении объема dV и площади межфазной поверхности ds совершаемая системой работа равна (рассматриваем общую ситуацию, когда есть и изменение объема, в отличие от формулы (2))

$$\delta W = pdV - \sigma ds, \quad (9)$$

Из этого соотношения видно, что поверхностное натяжение σ играет для поверхности такую же роль, как давление для объема. Однако «поверхностное давление» является отрицательным и направлено на уменьшение поверхности, в отличие от обычного давления, стремящегося увеличить объем.

При наличии поверхности раздела фаз первый закон термодинамики записывается в виде

$$\delta Q = d\mathcal{U} + \delta W = d\mathcal{U} + pdV - \sigma ds, \quad (10)$$

Объединенная запись первого и второго закона термодинамики выглядит следующим образом

$$d\mathcal{U} = TdS - pdV + \sigma ds. \quad (11)$$

При учете обмена веществом с окружающей средой

$$d\mathcal{U} = TdS - pdV + \sigma ds + \mu dN, \quad (12)$$

Для внутренней энергии имеем выражение

$$\mathcal{U} = TS - pV + \sigma s + \mu N. \quad (13)$$

При рассмотрении поверхностных явлений удобно ввести наряду с энтальпией $\mathcal{H} = \mathcal{U} + pV - \sigma s$ (напомним, поверхностное натяжение играет роль давления), свободными энергиями Гельмгольца

$$\mathcal{F} = \mathcal{U} - TS$$

и Гиббса

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} - TS = \mathcal{U} + pV - TS - \sigma s$$

большой термодинамический потенциал $\Omega = \mathcal{F} - \mu N$. Выражения для термодинамических потенциалов с учетом вклада от поверхности таковы

$$\mathcal{F} = -pV + \sigma s + \mu N,$$

$$\mathcal{H} = TS + \mu N,$$

$$\mathcal{G} = \mu N, \quad (14)$$

$$\Omega = -pV + \sigma s.$$

Дифференциалы же этих потенциалов имеют вид

$$\begin{aligned}
 d\mathcal{F} &= -SdT - pdV + \sigma ds + \mu dN, \\
 d\mathcal{H} &= TdS + Vdp - sd\sigma + \mu dN, \\
 d\mathcal{G} &= -SdT + Vdp - sd\sigma + \mu dN, \\
 d\Omega &= -SdT - pdV + \sigma ds - Nd\mu.
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Подобно введенной выше избыточной массе мы можем ввести избыточные число частиц в поверхностно слое, внутреннюю энергию, потенциал Гиббса и т.д.

Вычитаем из первого равенства (14) $\mathcal{F} = -pV + \sigma S + \mu N$ выражения для свободной энергии объемных жидкой \mathcal{F}_l и паровой \mathcal{F}_v фаз

$$\mathcal{F}_l = -p_l V_l + \mu_l N_l, \quad \mathcal{F}_v = -p_v V_v + \mu_v N_v,
 \tag{16}$$

получаем следующее выражение для избыточной поверхностной свободной энергии

$$\mathcal{F}_s = \sigma s + \mu N_s.
 \tag{17}$$

N_s - избыточное число молей частиц в поверхностном слое.

Аналогично имеем для других потенциалов

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_s &= TS_s + \mu N_s, \\ \mathcal{G}_s &= \mu N_s, \\ \Omega_s &= \sigma s.\end{aligned}\tag{18}$$

Можно ввести еще одну разделяющую поверхность, для которой $N_s = 0$. Она называется *эквимольярной* (для однокомпонентных систем она совпадает с эквимолекулярной поверхностью).

При таком выборе разделяющей поверхности имеем

$$\begin{aligned}F_s &= \sigma s, \\ H_s &= TS_s, \\ G_s &= 0, \\ \Omega_s &= \sigma s.\end{aligned}\tag{19}$$

Важно: поверхностное натяжение совпадает со свободной поверхностной энергией только для *эквимольярной* разделяющей поверхности.

Легко находятся выражения для дифференциалов термодинамических величин следующие выражения

$$\begin{aligned}dU_s &= TdS_s + sd\sigma + \mu dN_s, \\d\mathcal{F}_s &= -S_s dT + \sigma ds + \mu dN_s, \\d\mathcal{H}_s &= TdS_s - sd\sigma + \mu dN_s, \\d\mathcal{G}_s &= -S_s dT - sd\sigma + \mu dN_s, \\d\Omega_s &= -S_s dT + \sigma ds - N_s d\mu.\end{aligned}\tag{20}$$

Важный результат может быть установлен при рассмотрении избыточного поверхностного потенциала Ω_s .

Поскольку энтропия, как следует из последнего равенства (15),

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,s,\mu}, \quad (21)$$

из (20) и (19) ($\Omega_s = \sigma S$) легко получить

$$S_s = -\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial T}\right)_{V,s,\mu} = -s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,s,\mu} = -s \frac{d\sigma}{dT}. \quad (22)$$

Последнее равенство справедливо для *эквимольарной* поверхности, когда

$$N_s = -\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu}\right)_T = 0,$$

что позволяет формально принять

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_{T,s} = -\left(\frac{\partial N_s}{\partial s}\right)_{T,\mu} = 0,$$

а от площади межфазной поверхности, поверхностное натяжение, очевидно, не зависит.

Приведем выражения для удельных поверхностных термодинамических величин в случае эквимолярной разделяющей поверхности

$$\begin{aligned} f &= \frac{\mathcal{F}_s}{s} = \sigma = \varepsilon - \eta_S T, \\ \eta_S &= \frac{S_s}{s} = -\frac{d\sigma}{dT}, \\ \varepsilon &= \frac{\mathcal{U}_s}{s} = f + T\eta_S = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \end{aligned} \tag{23}$$

Поверхностные термодинамические характеристики для разных веществ

Жидкость	T, K	$\sigma,$ мДж/м ²	$\eta_S,$ мДж/м ² К	$\varepsilon,$ мДж/м ²
H ₂	14,7	2,9	0,14	5
N ₂	70	10,5	0,19	24
NH ₃	284	23	0,14	63
Октан	293	21,8	0,06	39
Бензол	293	28,9	0,13	67
H ₂ O	293	72,7	0,16	119
NaCl	1096	114	0,07	180
Hg	273	480	0,22	540
Zn	750	753	0,4	1050
Pt	2273	1820	-	-

Тепловой эффект при образовании новой поверхности

Величина поглотившегося тепла находится с помощью стандартного термодинамического соотношения

$$Q_s = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T \frac{d\sigma}{dT} (s_2 - s_1). \quad (24)$$

Заметим, что сумма тепла и работы $W = \sigma(s_2 - s_1)$, совершаемой в данном процессе, равна, как это и должно быть, изменению внутренней поверхностной энергии $\mathcal{U}_{s2} - \mathcal{U}_{s1}$.

Мы можем предсказать тепловой эффект из принципа Ле-Шателье: если поверхностная энергия уменьшается с ростом температуры, то при увеличении поверхности к системе должно подводиться тепло, то есть она будет охлаждаться. Иначе говоря, система будет охлаждаться, чтобы повысить поверхностное натяжение и препятствовать увеличению поверхности.

Влияние температуры на избыточные термодинамические функции поверхностного слоя индивидуальных жидкостей

Из экспериментов установлено, что поверхностное натяжение убывает линейно с температурой

$$\sigma(T) = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) = (\sigma_0 + \alpha T_0) - \alpha T. \quad (25)$$

Воспользовавшись (25) находим

$$\begin{aligned} \eta_S &= \alpha, \\ \varepsilon &= \sigma_0 + \alpha T_0. \end{aligned} \quad (26)$$

То есть поверхностная энтропия и энергия *не зависят* от температуры.

Важно: указанные температурные зависимости выполняются вдали от критической точки.

Окрестность критической температуры

Вблизи критической точки ситуация изменяется из-за сильного размытия межфазной границы.

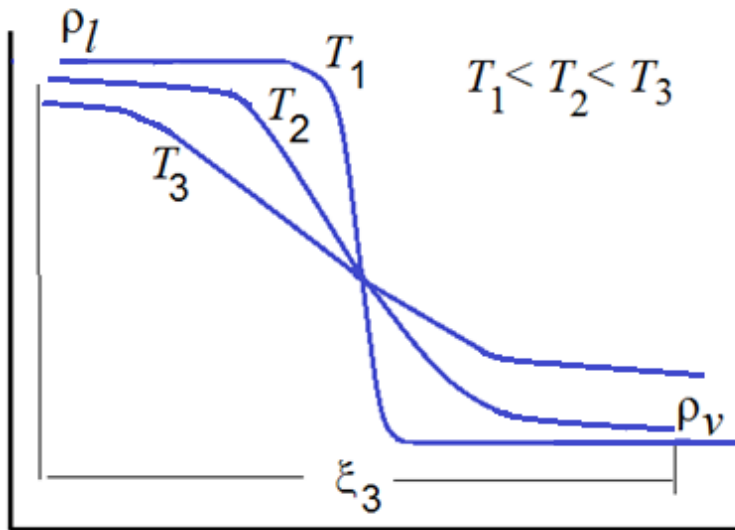
Сейчас надежно установлено, что при приближении к критической точке поверхностное натяжение убывает по закону

$$\sigma \propto (T_c - T)^\mu, \quad (27)$$

а ширина переходной зоны увеличивается как

$$\xi = (T_c - T)^{-\nu}, \quad (28)$$

где μ , ν - критические индексы (не путать μ с химическим потенциалом), равные $\mu = 1.26$, $\nu = 0.63$.



С учетом сказанного выше, температурные зависимости поверхностных характеристик может быть представлены показанными на рисунке кривыми.

