

Лекція 1. Молекулярні взаємодії і особливі властивості на поверхні фаз

Стан молекул речовини, розташованих усередині фази, відрізняється від стану молекул, що знаходяться на межі розділу фаз. Сили міжмолекулярної взаємодії з боку кожної з контактуючих фаз неоднаково впливають на молекули поверхневого шару оскільки фізичні властивості цих фаз різні. На *межі розділу рідини* з власним паром або повітрям *сили міжмолекулярної взаємодії виявляються істотно великими з боку рідини*. В результаті *поверхневі молекули відчують притягування з боку рідини, що втягує їх в об'єм рідкої фази*. У загальному випадку *рівнодіюча сил міжмолекулярної взаємодії поверхневих молекул перпендикулярна поверхні розділу і направлена у бік фази з сильнішою міжмолекулярною взаємодією*. Завдяки цій силі, названій *внутрішнім тиском*, поверхня прагне зменшитися до мінімально можливих розмірів.

Збільшення площі поверхні розділу фаз пов'язане з виділенням молекул з глибини фази на поверхню, тобто із здійсненням роботи проти сил внутрішнього тиску. При цьому відбуватиметься зміна поверхневій енергії системи.

Показником інтенсивності при визначенні поверхневої енергії є поверхневий натяг, обумовлене полем міжмолекулярних сил, що не компенсується, на міжфазній поверхні. Термодинамічне визначення поверхневого натягу витікає з об'єднаного рівняння першого і другого початків термодинаміки. Для гетерогенної системи повна зміна внутрішньої енергії записуватиметься таким чином:

$$dU = TdS - pdV + Sds + \sum_i m_i dn_i + j dq, \quad (2.1)$$

де dU - зміна внутрішньої енергії; T - температура; dS - зміна ентропії; p - тиск; dV - зміна об'єму; S - поверхневий натяг; ds - зміна площі поверхні; m_i - хімічний потенціал компоненту i ; dn_i - зміна кількості речовини компонентів; j - електричний потенціал; dq - зміна заряду. При постійних S, V, n_i і q маємо

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i, q}, \quad (2.2)$$

тобто *поверхневий натяг є часткова похідна від внутрішньої енергії за площею поверхні розділу фаз при постійних ентропії, об'ємі, кількості речовини і заряді.*

Оскільки об'єднане рівняння першого і другого початків термодинаміки може бути записано і щодо інших термодинамічних потенціалів, а саме енергії Гіббса G , енергії Гельмгольца F і ентальпії H , то при відповідних постійних параметрах отримаємо

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i, q} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i, q} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i, q} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i, q} \quad (2.3)$$

Найчастіше поверхневий натяг виражають через похідну від енергії Гіббса, бо умови постійності тиску і температури ($p = const$ і $T = const$) легко здійснити експериментально.

Звертає на себе увагу той факт, що термодинамічне визначення поверхневого натягу аналогічно визначенню хімічного потенціалу, тільки поверхневий натяг характеризує міжфазну поверхню, а хімічний потенціал - розчинену речовину. Обидві величини - це часткові похідні від будь-якого термодинамічного потенціалу, але в одному випадку - за площею поверхні, а в іншому - по числу молей речовини.

З вищесказаного виходить, що *при постійній температурі і тиску поверхнева енергія Гіббса пропорційна площі поверхні s* :

$$dG_s = S ds \quad (2.4)$$

У випадку границі двох конденсованих фаз коефіцієнт S називається *міжфазним натягом*.

Поняття "*поверхневого (міжфазного) натягу*" було введено у фізику ще до того, як була розвинена термодинаміка поверхневих явищ. Величину S розглядали раніше як силу, направлену тангенціально до поверхні і що стягує її. Проте таке трактування може привести до помилкового висновку про те, що існують особливі, відмінні від міжмолекулярних, "поверхневі" сили і збільшення поверхні є результат її розтягування, тобто збільшення відстані між молекулами в поверхневому шарі. Розмірність величини S - енергія на одиницю поверхні Дж/м² або, що те ж саме, - сила на одиницю довжини н/м.

Поверхневий натяг є результатом незкомпенсованості міжмолекулярної взаємодії в різних фазах. Тому воно визначається

різницею енергій взаємодії молекул усередині кожної фази і взаємодії молекул різних фаз.

Інтенсивність (сила) молекулярних взаємодій усередині фази в теорії поверхневих явищ зазвичай визначають терміном *полярність*. Полярність пов'язана з такими параметрами речовини, як *дипольний момент, діелектрична проникність, поляризуємість* молекул і їх *здібність до утворення водневого зв'язку*. Найменшим поверхневим натягом володіють зріджені інертні гази, оскільки їх молекули мало поляризуємі. Поверхневий натяг органічних рідин зростає із збільшенням їх полярності. Завдяки наявності водневих зв'язків вода володіє високим значенням поверхневого натягу. Ще вище поверхневий натяг у розплавів солей і металів, для яких характерний іонний зв'язок.

На межі двох рідин дія силових полів аддитивна і значення міжфазного натягу визначається різницею інтенсивності силових полів. Згідно *правила Антонова*, міжфазний натяг системи рідина 1 - рідина 2 дорівнює різниці поверхневих натягів взаємно насичених розчинів обох рідин на межі з повітрям:

$$S_{1,2} = S_1'' - S_2', \quad (2.5)$$

де S_1'' - поверхневий натяг на межі насиченого розчину рідини 2 в рідині 1; S_2' - поверхневий натяг на межі насиченого розчину рідини 1 в рідині 2; $S_{1,2}$ - міжфазний натяг на межі насичених розчинів першої рідини в другій і другій в першій. При зближенні властивостей рідин,

що граничать, збільшується їх взаємна розчинність і значення міжфазного натягу зменшується. У граничному випадку - при необмеженій розчинності рідин - міжфазна межа зникає.

Поверхневий натяг можна представити як енергію перенесення молекул з об'єму на поверхню (G) або як роботу утворення одиниці поверхні (W):

$$s = \frac{dG}{ds} = - \frac{dW}{ds} . \quad (2.6)$$

Звідси витікає, що для індивідуальної речовини поверхневий натяг є енергія Гіббса, що доводиться на одиницю поверхні.

Повна поверхнева енергія (внутрішня енергія поверхневого шару) U_s розраховується за допомогою *рівняння Гіббса-Гельмгольца*:

$$U_s = \left[s - T \left(\frac{ds}{dT} \right) \right] s, \quad (2.7)$$

де s - площа поверхні розділу; $\frac{ds}{dT}$ - температурний коефіцієнт поверхневого натягу. Інакше рівняння (1.7) можна записати в наступному вигляді:

$$U_s = (s + q_s) s, \quad (2.8)$$

де q_s - теплота утворення одиниці поверхні.

При підвищенні температури кінетична енергія рухомих молекул збільшується, при цьому поверхневий натяг зменшується. При наближенні до критичної температури T_k щільності співіснуючих

фаз (рідини і пара) зближуються. Досягши критичної температури T_k межа розділу фаз зникає і поверхневий натяг дорівнює нулю.

Прагнення системи до зменшення величини повної поверхневої енергії виражається в мимовільному зменшенні міжфазної поверхні s (наприклад, зміна форми і кривизни), а також в зменшенні поверхневого натягу (наприклад, протікання процесів адсорбції або змочування).

Контрольні питання

- 1.Що таке поверхневий натяг і як воно залежить від природи речовин, утворюючих поверхню розділу фаз?
- 2.Як і чому поверхневий натяг залежить від температури?
- 3.Яким чином можна розрахувати повну поверхневу енергію?
- 4.Визначите залежність енергетичних параметрів поверхні від температури.