

Határfelületi jelenségek

Fizikai kémia előadások 7.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

Felületi feszültség

Egy folyadékrészecske akkor van a legalacsonyabb energiaállapotban, ha minden oldalról másik részecske veszi körül.

A felülethez közeli részecskéknek többlet energiája van $\Rightarrow$ felületi energia

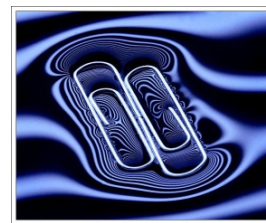
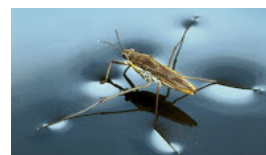
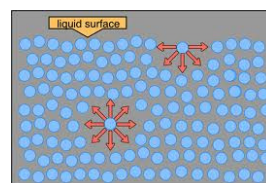
A folyadékok felületének megnöveléséhez munkát kell végznünk
 $\Rightarrow$ ezzel a felületi energiát növeljük

A felületi energia ΔE megváltozása arányos az újonnan létrehozott ΔA felülettel:

$$\Delta E = \gamma \Delta A$$

DEF a γ arányossági tényező neve felületi feszültség.

Mértékegysége: J/m² illetve N/m



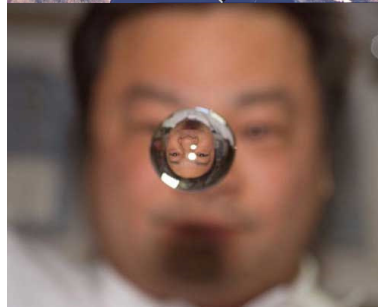
Felületi feszültség 2.

A felületi feszültség függ
a két érintkező anyag minőségétől
és a hőmérséklettől.



A folyadékok felszínének egyensúlyban
a lehető legkisebb értéknek kell lennie:

Súlytalanságban
minden folyadék
gömb alakot vesz fel.

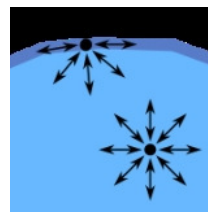


vízcsepp az ISS űrállomáson

Görbült felület gőznyomása

domború felület: egy molekulának átlagosan
kevesebb szomszédja van, mint a sík felületen

⇒ kevésbé „fogják” a szomszédok,
a hőmozgás hatására könnyebben elszáll



A telített gőznyomás értéke függ
a folyadékfelszín görbültségétől:

**a felülről nézve domború (∩) felszínhez nagyobb gőznyomás tartozik,
mint a sík felülethez, a felülről nézve homorú (∪) esetben pedig fordítva.**

görbült felület p gőznyomása (**Kelvin-egyenlet**):

$$\ln \frac{p}{p^*} = \pm \frac{2 \gamma V_m}{R T r}$$

p^*

γ

V_m

r

+ előjel:

- előjel:

sík felület telített gőznyomása

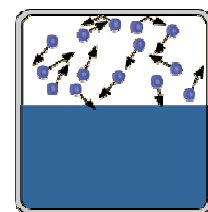
folyadék–gőz határfelületi feszültség

folyadék moláris térfogata

folyadékfelszín görbületi sugara

felülről nézve domború felszín (∩)

felülről nézve homorú (∪) felszín



Görbült felület gőznyomása–furcsa következmények

Zárt rendszerben két nem érintkező csepp közül a kisebbik rápárolog a nagyobbikra.



Félig töltött palack falán maradt vízcseppek egy idő után beledesztyillálnak a folyadék fő tömegébe.



A szivacs azért szárad ki nehezen, mert kapillárisaiban a folyadékfelszín felülről homorú, a kisebb telített gőznyomás miatt az odajutó gőz lecsapódik.



Esőcseppek képződése

Ha a levegő túltelítetté válik (a sík folyadékfelszínhez képest), kis vízcseppek képződnek, de ezek azonnal elpárolognak, mert nagyon görbültek (nagy a gőznyomásuk).

Esőcseppek képződése: a levegőben levő porszemekre („kondenzációs mag”) víz adszorbeálódik. Erre a vízrétegre újabb vízréteg adszorbeálódik. A keletkező kis görbületű részecskére már le tud csapódni a víz.

Esőcsinálás: egy kudarc

Project Cirrus (1946-1952)

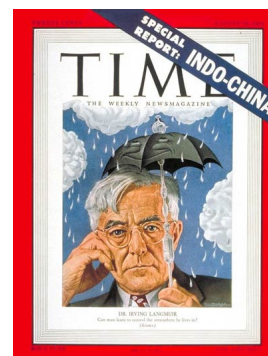
Langmuir (kémiai Nobel-díj, 1932) és munkatársai esőfelhőkbe repülőgépről ezüstjodid kristályokat juttattak, ezzel esőt váltottak ki.

- sokan beperelték őket vízkár miatt
- a kísérleteket a sikerorientált USA hadsereg vette át: csak akkor szálltak fel a repülőkre, amikor az előrejelzés nagy esőt jósolt.

Esőcsinálás sikerrel

Pekingi Olimpia, 2008

1110 rakétával ezüstjodid kristályokat juttattak a Peking felé közeledő esőfelhőkbe. Az eső Pekingtől messze esett, nem az Olimpia nyitóünnepségén.



„Langmuir, az esőcsináló”
Time magazin címlapja
1950, augusztus 28.

Jégeső

Jégeső képződése, ha sok kondenzációs mag van:

A sok kicsi porszemre mind ráfagy a víz, mindegyik elkezd nőni.
Egymás elől el vonják a vízgőzt, sok mákszem nagyságú jégszemcse.
A földre már csak esőcseppek hullanak.

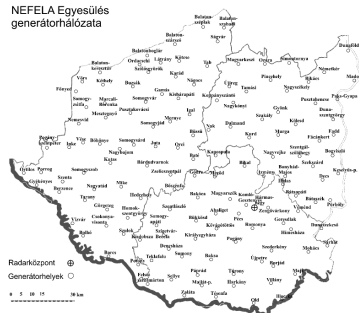
Jégeső képződése, ha kevés kondenzációs mag van:

A néhány porszem elkezd növekedni, minden vízgőzt ezek gyűjtenek be.
Teniszlabda nagyságú jégdarabok, nagy mezőgazdasági kár.

Jégeső-elhárítás 3 magyar megyében 1991–

NEFELA Egyesülés
generátorhálózata

141 faluban van kis égetőberendezés.
Az elégetett anyag 8 g/dm^3 töménységű
ezüstjodid–aceton oldat.
Ezt egy fúvóka porlasztja az
égetőkéménybe. A füstgáz lehűlésekor
Agl kristályok alakulnak ki:
 $1 \text{ g Agl} \rightarrow 10^{15}$ kristályszemcse.
fogyasztás: 0,8 - 1,0 liter oldat/óra.



évi 8 milliárd forint kármegtakarítás
1 Ft védekezési költség $\Rightarrow$ 30 Ft elhárított kár

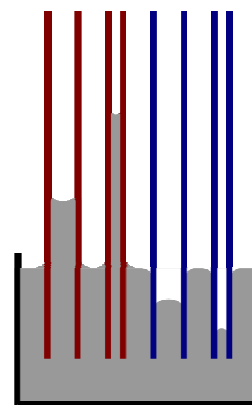
7

Kapillárisemelkedés

A kapillárisemelkedés magassága
(a Kelvin egyenletből levezethető)

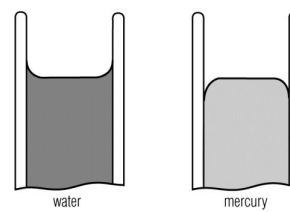
$$h = \pm \frac{2\gamma}{r\rho g}$$

- + kapillárisemelkedés (∪)
- kapillárisüllyedés (∩)
- γ folyadék–gőz határfelületi feszültség [J m^{-2}]
- r folyadékfelszín görbületi sugara [m]
- ρ folyadék sűrűsége [kg m^{-3}]
- g nehézségi gyorsulás [$9,81 \text{ m s}^{-2}$]



Ha a folyadék felszíne homorú (∪)
 $\Rightarrow$ „nedvesíti a falat” (pl. víz üvegfalon)
 $\Rightarrow$ a folyadékszint megemelkedik a kapillárisban

Ha a folyadék felszíne domború (∩)
 $\Rightarrow$ „nem nedvesíti a falat” (pl. higany üvegfalon)
 $\Rightarrow$ a folyadékszint lesüllyed a kapillárisban

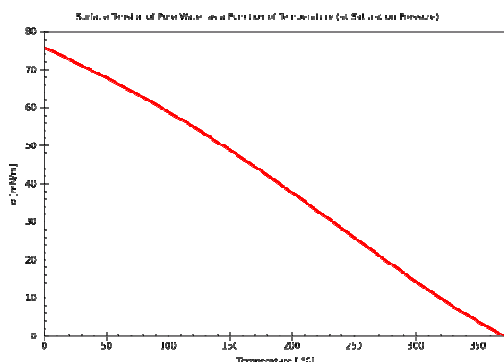


Felületi feszültség hőmérsékletfüggése

Eötvös törvény: a folyadékok felületi feszültségének hőmérsékletfüggése

$$\gamma_m^{2/3} = k_E (T'_k - T)$$

γ a felületi feszültség
 $V_m^{2/3}$ a "mólfelület"
 k_E az Eötvös-állandó, sok folyadékra azonos: $k = 2,1 \times 10^{-7} \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-2/3}]$
 T'_k majdnem a kritikus hőmérséklet (4–6 K-el eltérhet)
 víznél $T'_k = 647 \text{ K (374 } ^\circ\text{C)}$



Eötvös Loránd
(1848–1919)
magyar fizikus

9

Adszorpció

DEF adszorpció: az egyik fázis mozgékony részecskéi a vele érintkező másik fázis felületi rétegében (a határfelületen) megkötődnek

DEF abszorpció: az egyik fázis mozgékony részecskéi a vele érintkező másik fázis belsejében kötődnek meg
pl. H_2 palládiumban, fény abszorpció

Adsorption versus Absorption



DEF fizisorpció: a részecskék a gyenge másodlagos kötőerők hatására kötődnek meg a határfelületen, kémiai szerkezetük lényegében nem változik meg.

Pl. aceton adszorpciója orvosi szénen

DEF kemisorpció: a kémiai változással járó adszorpció, ennek során a megkötődő részecskék kémiai kötést alakítanak ki a felülettel, s akár disszociálhatnak is.

Pl. CO megkötődése Pt felületen

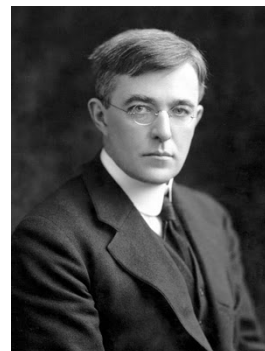
DEF aktív hely: olyan hely az adszorbeáló felületen, amihez adszorbeálódó részecske tud kötődni

10

Langmuir-izoterma

DEF θ relatív borítottság: az elfoglalt aktív helyek számának (N_f) és az aktív helyek teljes számának (N) hányadosa $\theta = N_f / N$

DEF adszorpciós izoterma: állandó hőmérsékleten θ mint az adszorbeált anyag p parciális gáznyomásának függvénye
nincs köze a „gázok izotermái” görbékhez



Irving Langmuir ['læŋmjʊr]
(1881 –1957)
USA vegyész és fizikus
Nobel-díj, 1932

Langmuir-izoterma:

a legegyszerűbb típusú adszorpciós izoterma

Akkor lép fel, ha

- egyrétegű borítottság van
- a felület minden aktív helye egyenértékű
- az adszorpciós képessége nem változik a környezet borítottságával

11

Langmuir-izoterma 2.

adszorpció sebessége

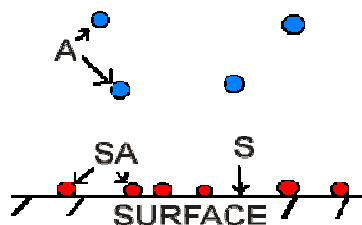
arányos a még rendelkezésre álló aktív helyek $(1 - \theta)N$ számával és a megkötődő gáz nyomásával:

$$v_a = d\theta / dt = k_a (1 - \theta)Np$$

deszorpció sebessége

a már megkötődött részecskék θN számától függ:

$$v_d = d\theta / dt = k_d \theta N$$



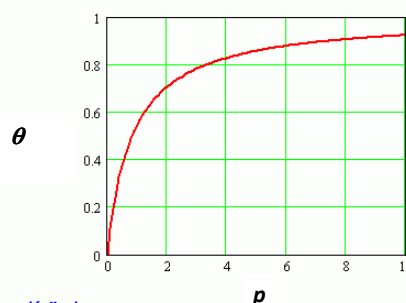
Egyensúlyban $v_a = v_d$

⇒ Langmuir-izoterma egyenlete:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}; \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

K az adszorpció egyensúlyi állandója

ha $p=0$ akkor $\theta = 0$; a nyomás növelésével közelítünk a $\theta = 1$ teljes borítottsághoz, amikor minden aktív hely foglalttá válik

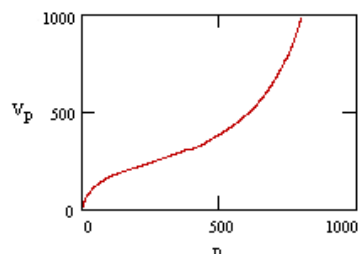
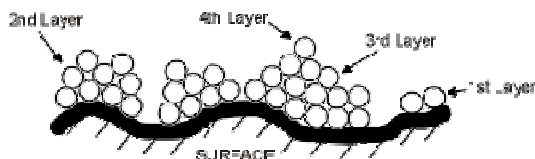


12

BET-izoterma

Brunauer-Emmett-Teller-izoterma

A megkötődött részecskék rétegének szintén van adszorpciós kapacitása: az adszorpció több rétegben folytatódik.



Teller, Emmett és Brunauer (~1960)

Edward Teller (Teller Ede)
(1908 – 2003)
magyar-USA fizikus

Paul Hugh Emmett
(1900 – 1985)
USA vegyészmérnök

Stephen Brunauer (Brunauer István)
(1903 – 1986)
magyar-USA fizikus és vegyész¹³

Internetes források

NEFELA Dél-magyarországi Jégesőelhárítási Egyesülés
<http://www.nefela.hu/>

Irving Langmuir and Project Cirrus
<http://aviationtrivia.blogspot.hu/2010/08/irving-langmuir-and-project-cirrus.html>

How Beijing used rockets to keep opening ceremony dry
<http://www.independent.co.uk/sport/olympics/how-beijing-used-rockets-to-keep-opening-ceremony-dry-890294.html>

Stephen Brunauer
http://it.wikipedia.org/wiki/Stephen_Brunauer

Határfelületi jelenségek
téma

VÉGE



15