

Термодинамика смачивания в рамках модели Гуггенгейма

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Б. Брыком)

В настоящем сообщении описание поверхностных явлений проведено путем анализа смачивания волокнистых материалов с использованием подхода Гуггенгейма. Введена новая величина ΔG_{rel} , которая рассматривается как показатель относительного изменения свободной энергии межфазного слоя при смачивании и позволяет оценивать изменение термодинамических свойств поверхности.

Одним из методов оценки изменения свойств поверхности по сравнению с объемом могло бы быть исследование смачиваемости жидкостью. Важным для смачивания является влияние межфазных слоев, описание которых в подходе Гиббса основано на замене межфазного слоя разделяющей поверхностью. Уравнение для разделяющей поверхности содержит поверхностное натяжение σ и избыточные величины:

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si}n_{si} + \sigma A, \quad (1)$$

где U_s , S_s , n_{si} , μ_{si} и A — избыточные внутренняя энергия, энтропия, число молей, химический потенциал i -го компонента и площадь разделяющей поверхности соответственно; T — температура.

Часто принимается (например, в [1]), на основании уравнения

$$\sigma = \left(\frac{\delta F_s}{\delta A} \right)_{T, \mu_{si}}, \quad (2)$$

что при постоянстве состава разделяющей поверхности изменение свободной энергии при образовании межфазного слоя равно $\sigma \Delta A$, где F_s — свободная энергия Гельмгольца разделяющей поверхности. Условие уравнения (2) о постоянстве состава выполняется не всегда. Анализируя уравнение

$$F_s = \sum \mu_{si}n_{si} + \sigma A, \quad (3)$$

авторы [2, с. 19] пришли к выводу, что реальное поверхностное натяжение становится равным избыточной свободной энергии Гельмгольца единицы площади, разделяющей поверхности только в однокомпонентной системе при $n_s = 0$.

Однако для эквимолекулярной разделяющей поверхности в однокомпонентной системе экстенсивные избыточные термодинамические величины, включая свободную энергию Гельмгольца, при $n_s = 0$ равны нулю [3]. В итоге, при $n_s = 0$ в уравнении (3) $\sigma = 0$. Величина σ в модели Гиббса зависит от положения разделяющей поверхности и экспериментальные величины σ (не зависящие от типа модели) не могут использоваться в уравнениях для оценки изменения свободной энергии при смачивании или адгезии.

Цель работы состояла в проведении анализа смачиваемости твердой поверхности жидкостью с использованием подхода Гуггенгейма к описанию поверхностных явлений. Гуггенгейм заменил межфазный слой с переменными по толщине свойствами фазой, которая является слоем конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами, причем свойства системы в целом не изменяются. Свободная энергия “фазы” Гуггенгейма:

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma + PV^\sigma - \sigma^\sigma A, \quad (4)$$

где G — свободная энергия Гиббса; надстрочный индекс σ обозначает термодинамические параметры “фазы” Гуггенгейма; p — давление; V — объем, σ^σ — поверхностное натяжение. В общем случае в модели Гуггенгейма величина поверхностного натяжения не совпадает с величиной свободной энергии Гиббса $\Delta G^\sigma \neq \sigma^\sigma \Delta A$.

При появлении новой межфазной области происходит изменение свободной энергии и кроме межфазного поверхностного натяжения появляются соответствующие величины внутренней энергии U^σ , энтропии S^σ , объема V^σ . Для поверхности капли, лежащей на плоской подложке, свободная энергия после смачивания равна $G_2 = S\delta G_{SL}^\sigma$, до смачивания — $G_1 = S\delta(G_{LG}^\sigma + G_{SG}^\sigma)$. Здесь S — площадь контакта капли с веществом подложки; δ — толщина межфазного слоя; G_{SL}^σ — свободная энергия единицы объема “фазы” Гуггенгейма, соответствующей межфазному слою между веществом подложки и жидкостью; G_{LG}^σ и G_{SG}^σ аналогично для межфазных слоев жидкость — газ и вещество подложки — газ (если капля на подложке находится в воздухе). При смачивании изменение свободной энергии на единицу объема “фазы” Гуггенгейма описывается выражением

$$\Delta G_V^\sigma = \frac{G_2 - G_1}{S\delta} = (G_{SL}^\sigma - G_{SG}^\sigma - G_{LG}^\sigma) \quad (5)$$

и смачивание жидкостью возможно при $\Delta G_V^\sigma < 0$.

При равновесии энергия не должна изменяться при обратимых бесконечно малых смещениях (dx) положения линии контакта трех фаз капли, лежащей на твердой поверхности [4, 5]. При таком сдвиге: а) энергия “фазы” Гуггенгейма остается прежней — она перемещается как целое; б) объемы поверхностей (на единицу длины линии контакта) уменьшаются на δdx для межфазного слоя твердое — газ, увеличиваются на δdx для слоя твердое — жидкость, возрастают на $\delta dx \cos \theta$ для слоя жидкость — газ (θ — краевой угол смачивания). Изменение свободной энергии при равновесии в рамках подхода Гуггенгейма составит:

$$G_{SL}^\sigma - G_{SG}^\sigma + G_{LG}^\sigma \cos \theta = 0 \quad (6)$$

и

$$\cos \theta = \frac{G_{SG}^\sigma - G_{SL}^\sigma}{G_{LG}^\sigma}. \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) приводят к уравнению (подобному по форме уравнению Дюпре для работы адгезии [4]) для изменения свободной энергии при смачивании:

$$\Delta G_V^\sigma = -G_{LG}^\sigma(1 + \cos \theta). \quad (8)$$

Введем величину

$$\Delta G_{\text{rel}} = \frac{\Delta G_V^\sigma}{G_{LG}^\sigma} = -(1 + \cos \theta), \quad (9)$$

которая может рассматриваться как величина относительного изменения свободной энергии межфазной области (“фазы” Гуггенгейма) при смачивании и имеет пределы изменения $-2 \leq \Delta G_{\text{rel}} \leq 0$. Уравнение (9) позволяет оценивать по известной величине θ величину ΔG_{rel} и использовать ее в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса.

Уравнение (7) выводится при рассмотрении равновесия в точке контакта трех фаз: жидкости, твердого вещества и окружающей газовой фазы. Если твердая поверхность покрыта адсорбционным слоем паров жидкости, то свободные энергии твердой поверхности и свободного от адсорбата твердого вещества различны [1, 6]. Старов с соавторами [6] считает, что в таком случае нет реальной трехфазной линии контакта при равновесии и уравнения, рассматривающие свободную от адсорбата поверхность подложки, неприменимы в реальных условиях. При толщине адсорбционного слоя в несколько молекул воды (А. В. Думанский, 1948) свойства первого слоя молекул воды, прилегающего к твердой поверхности, существенно отличаются от свойств жидкой воды (это обстоятельство учитывается при выводе уравнения БЭТ (С. Брунауэр, 1948)). Как следствие, иная свободная энергия поверхности с адсорбированной жидкостью заставляет рассматривать трехфазный контакт: поверхность твердого вещества с адсорбционным слоем — жидкость — газ (адсорбированные на поверхности пары жидкости в данном случае входят в состав “фазы” Гуггенгейма).

При изменении свободной энергии за счет образования адсорбционного слоя (ΔG_{ad}) изменение свободной энергии на единицу объема “фазы” Гуггенгейма запишем таким образом:

$$\Delta G_V^\sigma = G_{SL}^\sigma - (G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}) - G_{LG}^\sigma. \quad (10)$$

Изменение свободной энергии при равновесии для капли, лежащей на поверхности, при наличии адсорбционного слоя составит

$$G_{SL}^\sigma - (G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}) + G_{LG}^\sigma \cos \theta = 0 \quad (11)$$

и

$$\cos \theta = \frac{(G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}) - G_{SL}^\sigma}{G_{LG}^\sigma}. \quad (12)$$

Межфазный слой, включающий адсорбированные пары смачивающей жидкости, в уравнениях (10)–(12) описывается как новая “фаза” Гуггенгейма: $G_{SG,\text{new}}^\sigma = G_{SG}^\sigma - \Delta G_{\text{ad}}$. Ограниченное взаиморастворение твердого вещества и смачивающей жидкости приведет к аналогичному уравнению, содержащему величину изменения свободной энергии за счет растворения (в результате изменения состава межфазного слоя). В итоге, взаимодействие трех фаз на линии контакта при наличии адсорбционного слоя при ограниченном взаиморастворении будет определять величину θ и соответствующую величину ΔG_{rel} .

В случае изменения площади поверхности “фазы” Гуггенгейма, когда величиной $\Delta U^\sigma - T\Delta S^\sigma + P\Delta V^\sigma$ можно пренебречь по сравнению с $-\sigma^\sigma \Delta A$, уравнение (7) превращается в уравнение, совпадающее по форме с уравнением для $\cos \theta$, которое выводится из условия механического равновесия:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG}^\sigma - \sigma_{SL}^\sigma}{\sigma_{LG}^\sigma}. \quad (13)$$

Уравнение (13) представляет частный случай смачивания, когда возможно использование величин поверхностного натяжения σ^σ , численно близких к величине свободной энергии (на единицу площади) “фазы” Гуггенгейма.

Таким образом, использование подхода Гуггенгейма позволяет рассчитывать величину относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании ΔG_{rel} . Величина ΔG_{rel} может использоваться в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса.

1. Zisman W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // Contact Angle, Wettability, and Adhesion. – Washington, DC: Amer. Chem. Society, 1964. – P. 1–51.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 291 с.
3. Романкевич О. В., Кадочников В. М., Осипенко Н. А. Поверхностное натяжение и подход Гиббса // Доп. НАН України. – 2005. – № 4. – С. 133–136.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.
5. Де Жен П. Смачивание: статика и динамика // Успехи физ. наук. – 1987. – **151**, вып. 4. – С. 619–681.
6. Starov V. M., Velarde M., Radke C. Wetting and spreading dynamics. – New York: Taylor & Francis Group, 2007. – 506 p.

Киевский национальный университет
технологий и дизайна

Поступило в редакцию 17.01.2013

О. В. Романкевич, О. А. Гараніна, Н. А. Бардаш

Термодинаміка змочування в рамках моделі Гуггенгейма

У даному повідомленні опис поверхневих явищ проведений шляхом аналізу змочування волокнистих матеріалів з використанням підходу Гуггенгейма. Введено нову величину ΔG_{rel} , що розглядається як показник відносної зміни вільної енергії міжфазного шару при змочуванні та дає змогу оцінювати зміну термодинамічних властивостей поверхні.

O. V. Romankevich, O. A. Garanina, N. A. Bardash

Thermodynamics of wetting within the framework of the Guggenheim model

The description of the surface wetting of fibrous materials with the use of the Guggenheim approach is presented. A new characteristic of a relative change of the free energy of an interfacial layer at the wetting, ΔG_{rel} , which allows one to estimate a change of thermodynamics properties of the surface, is introduced.