

Лекция 7.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

1. Поверхностное натяжение

1.1. Поверхностная энергия. До сих пор мы не учитывали существования границы раздела различных сред*. Однако ее наличие может оказаться весьма существенным.

Каждая молекула жидкости испытывает притяжение со стороны других молекул. Наиболее существенны те из них, которые удалены от рассматриваемой молекулы не больше, чем на эффективное расстояние межмолекулярного взаимодействия r . Эти молекулы находятся в сфере радиуса r , которую будем называть **сферой молекулярного действия** - см.

рис.1. Величина r — порядка нескольких эффективных диаметров молекулы.

Вблизи поверхности жидкости у молекулы в сфере молекулярного действия находится меньше молекул, к которым она притягивается, и возникает сила, стремящаяся втянуть ее с поверхности внутрь жидкости. Для молекулы же, находящейся в объеме жидкости, равнодействующая сил со стороны других молекул в среднем равна нулю. Поэтому потенциальная энергия молекулы вблизи поверхности оказывается больше, чем в объеме. Работа, совершаемая при переходе молекулы из объема в поверхностный слой, осуществляется за счет ее кинетической энергии и идет на увеличение потенциальной энергии.

Таким образом, наличие границы приводит к возникновению дополнительной **поверхностной энергии** вещества. Поскольку число молекул, находящихся в поверхностном слое, пропорционально площади границы раздела Π , то поверхностная энергия также пропорциональна Π .

1.2. Коэффициент поверхностного натяжения. Работа, которую нужно затратить в изотермическом квазистатическом процессе для

увеличения поверхности на единицу при неизменном объеме, называется **поверхностным натяжением**.

В изотермическом процессе работа идет на изменение свободной энергии $F = F_{об} + F_{пов}$. Здесь $F_{об}$ - объемная энергия, пропорциональная величине объема V , $F_{об} \sim V$, а $F_{пов}$ - поверхностная энергия, пропорциональная площади поверхности Π , $F_{пов} \sim \Pi$. Полагают

$$F_{пов} = \sigma \Pi,$$

где σ — поверхностное натяжение. Часто употребляют термин **«коэффициент поверхностного натяжения»**.

Для выяснения смысла величины σ рассмотрим пленку, находящуюся на жесткой раме, ограниченной с одной стороны подвижной перемычкой

(рис. 2).

Пусть f — сила, приходящаяся на одну сторону пленки. Всего у пленки две стороны. Поэтому работа против силы $2f$ равна $dA = 2f dx$. Эта работа идет на увеличение каждой из двух сторон на $d\Pi = l dx$. Поэтому та же работа равна $dA = 2\sigma d\Pi$. Отсюда находим $\sigma = fl$. Следовательно, коэффициент поверхностного натяжения есть сила, приходящаяся на единицу длины границы поверхности.

Для справки заметим, что для воды

$$\sigma(273\text{K}) = 75,5 \text{ дин/см}, \quad \sigma(373\text{K}) = 58,91 \text{ дин/см}.$$

Поскольку состояние устойчивого равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии, то предоставленная самой себе жидкость примет форму, при которой площадь поверхности минимальна, т. е. форму шара.

1.3. Силы на границе раздела трех сред. Пусть на поверхности жидкости 2 плавает капля жидкости 3 (рис. 3а). Вдоль линии 00 проходит граница раздела трех сред: газ (1), жидкость (2) и жидкость (3). Обозначим коэффициенты поверхностного натяжения для контакта сред i и j как σ_{ij} .

Учтем, что силы поверхностного натяжения действуют вдоль границ раздела сред (т. е. параллельны соответствующим поверхностям).

Проектируя эти силы (в расчете на единицу длины границы раздела) на горизонтальное и вертикальное направления, получим

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta_1 + \sigma_{23} \cos \theta_2,$$

$$\sigma_{12} \sin \theta_1 = \sigma_{23} \sin \theta_2.$$

Из этих уравнений следует

$$\cos \theta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \theta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}.$$

Согласно первой формуле в (7.1.1) при $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$ равновесие невозможно, и капля растекается по поверхности жидкости 3. В этом случае говорят, что жидкость 3 полностью смачивается жидкостью 2.

Рассмотрим теперь равновесие капли на поверхности твердого тела (рис. 7.1.36). Баланс сил теперь записывается в виде

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23} \quad \text{или} \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}.$$

Угол θ называется **краевым углом**. Если выполняется неравенство

$$\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1,$$

то жидкость растекается по поверхности твердого тела. Тогда говорят, что жидкость полностью смачивает поверхность. При этом краевой угол $\theta = 0$. Смачиваемая поверхность называется **лиофильной** (в случае контакта с водой — **гидрофильной**).

Если выполняется неравенство

$$\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1,$$

то говорят, что жидкость полностью не смачивает поверхность твердого тела.

При этом капля принимает компактную форму, как показано на рис. 7.1.4. Краевой угол $\theta = \pi$. Несмачиваемую поверхность называют **лиофобной** (в случае контакта с водой — **гидрофобной**). В промежуточных случаях используется следующая терминология:

$$0 < \theta < \frac{\pi}{2} - \text{частичное смачивание,}$$

$$\frac{\pi}{2} < \theta < \pi - \text{частичное несмачивание.}$$

2. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ

2.1. Формулировки первого и второго начал термодинамики. Работа сил поверхностного натяжения при изменении площади поверхности на $d\Pi$ равна

$$\delta A = -\sigma d\Pi.$$

Знак «-» связан с тем, что силы поверхностного натяжения совершают положительную работу при уменьшении площади поверхности (иначе: для *увеличения* площади поверхности нужно совершить работу **против** сил). С учетом этого запишем первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ применительно к поверхности:

$$\delta Q = dU - \sigma d\Pi.$$

Для случая квазистатических процессов энтропию можно ввести формулой $\delta Q = T dS$. Тогда основное термодинамическое соотношение для обратимых процессов примет вид

$$T dS = dU - \sigma d\Pi.$$

2.2. Внутренняя энергия поверхности. В соответствии со сказанным, выражение для работы $\delta A = -\sigma d\Pi$ определено для случая изотермического процесса. Поэтому при $T = \text{const}$ величина δA дает убыль свободной энергии.

Следовательно, полный дифференциал свободной энергии можно записать в виде

$$dF = -SdT + \sigma d\Pi.$$

Имея в виду определение свободной энергии $F = U - TS$, воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца применительно к поверхности:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi}.$$

Представим поверхностную свободную энергию в виде $F = \sigma\Pi$. Тогда для поверхностной внутренней энергии получим выражение

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \Pi.$$

2.3. Изотермическая теплота образования поверхности.

Удельной изотермической теплотой образования поверхности называется количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу в изотермическом процессе для увеличения поверхности на единицу:

$$q = \left(\frac{\delta Q}{\partial \Pi} \right)_T.$$

Согласно первому началу термодинамики $\delta Q = dU - \sigma d\Pi$. Поэтому

$$q = \frac{(dU)_T - \sigma d\Pi}{d\Pi} = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) - \sigma = -T \frac{d\sigma}{dT}.$$

Поскольку поверхностное натяжение убывает с ростом температуры,

$$d\sigma/dT < 0, \text{ то } q > 0.$$

Отметим также, что коэффициент поверхностного натяжения обращается в нуль в критической точке, поскольку в этой точке исчезает различие между фазами.

2.4. Общие условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами

Выше рассмотрены частные случаи адсорбционных равновесий между газовой фазой и адсорбционным слоем на однородной поверхности твердого тела, не растворяющего адсорбированное вещество. Рассмотрим теперь в более общем виде равновесие поверхностного слоя с двумя соседними объемными фазами. Вследствие изменения концентраций компонентов в поверхностном слое по сравнению с однородными соседними фазами, в этом слое создаются некоторые избытки этих концентраций, положительные или отрицательные в зависимости от свойств того или иного компонента и свойств соседних объемных фаз. Условия равновесия адсорбционного слоя с соприкасающимися объемными фазами являются обобщением условий гетерогенного равновесия системы, состоящей из однородных объемных фаз. При этом, обобщении учитывается наличие промежуточного слоя между однородными фазами.

Общим условием равновесия любой замкнутой системы при постоянных значениях общей энтропии, общего объема и общего количества каждого из компонентов является **минимум ее внутренней энергии**. Поэтому для равновесия замкнутой системы, состоящей из двух объемных фаз (I и II) и поверхностного слоя между ними, должно соблюдаться условие:

$$d(U' + U'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0 \quad (1)$$

где dU' и dU'' — изменения внутренней энергии объемных фаз I и II (выражения для которых нам уже знакомы), а dU — изменение внутренней энергии поверхностного слоя между ними. Выражение для изменения внутренней энергии поверхностного слоя нам неизвестно; его нужно составить.

Представим себе неоднородный (в направлении нормали к поверхности раздела) слой с поверхностью s между объемными фазами I и II (рис. 1). Толщина этого слоя τ невелика, так как разность молекулярных сил у поверхности раздела, вызывающая неоднородность поверхностного слоя, быстро падает с расстоянием от поверхности. Выберем толщины этого слоя τ' и τ'' по обе стороны поверхности раздела такими, чтобы за их пределами фазы I и II были бы вполне однородны.

Изменения внутренней энергии соприкасающихся с поверхностным слоем объемных фаз I и II могут быть записаны согласно уравнению (4) так:

$$dU' = T' dS' - P' dv' + \sum \mu'_i dn'_i \quad (2)$$

$$dU'' = T'' dS'' - P'' dv'' + \sum \mu''_i dn''_i \quad (3)$$

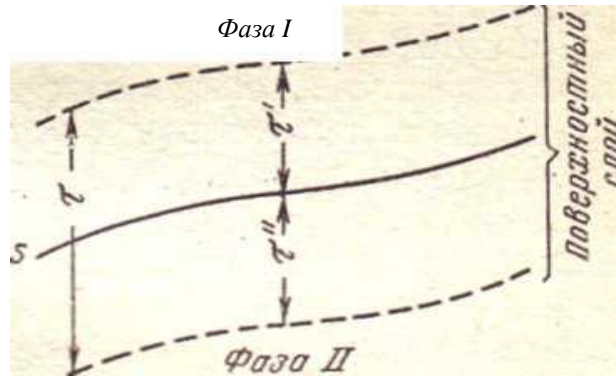


Рис. , 1. Схема поверхностного слоя между двумя однородными фазами.

где факторы емкости S', S'' ; v', v'' ; $n'_1, n_1'' \dots$; n'_i, n_i'' , ... представляют соответственно энтропии и объемы фаз I и II и числа молей образующих их компонентов, а факторы интенсивности T', T'', P', P'' ; $\mu'_1, \mu_2'', \dots, \mu'_i, \mu_i'', \dots, \mu'_i, \mu_i''$ соответственно температуры и давления этих фаз и химические потенциалы образующих их компонентов i . Рассмотрим теперь два важных случая.

а) Поверхность раздела не изменяется. Примем сначала, что положение поверхности s фиксировано, так что $dv' = dv'' = 0$. В этом случае внутренняя энергия поверхностного слоя U , как и для объемных фаз, зависит от энтропии S этого слоя и количества образующих его компонентов n_i :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v, n_i, \dots} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{v, S, n_{j \neq i}, \dots} dn_i \quad (4)$$

где факторы интенсивности $dU/dS = T$ — температура слоя; $\partial U / \partial n_i = \mu_i$ химический потенциал компонента i в этом слое.

Складывая выражения для dU' , dU'' и dU , получаем для минимума внутренней энергии нашей системы условие

$$T'dS' + \mu'_i dn'_i + \dots + \mu'_i dn'_i + \dots + TdS + \mu''_1 dn''_1 + \dots + \mu''_i dn''_i + \dots + TdS + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i + \dots = 0 \quad (5)$$

Внешние условия, наложенные на рассматриваемую систему, как на замкнутую, таковы: постоянства общего объема системы, общей энтропии системы и общего количества каждого компонента. Эти условия выражаются формулами

$$\begin{aligned} dv' + dv'' &= 0 & (6) \\ dS' + dS'' + dS &= 0 & (7) \\ dn'_1 + dn''_1 + dn_1 &= 0 \\ \dots & \dots & (8) \\ dn'_i + dn''_i + dn_i &= 0 \\ \dots & \dots \end{aligned}$$

Учитывая равенства (7) и (8), общее условие равновесия (5) можно свести к следующим частным необходимым и достаточным условиям термического и химического равновесия: при соблюдении равенства (7) для обращения в нуль суммы величин, входящих в первый столбец уравнения (5), необходимо и достаточно, чтобы

$$T'=T''=T$$

т. е. температура во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должна быть одинакова. При соблюдении равенства (8) для обращения в нуль суммы величин, входящих в последние столбцы уравнения (5),

$$\begin{aligned} \mu'_1 = \mu''_1 = \mu_1 \\ \dots \dots \dots \\ \mu'_i = \mu''_i = \mu_i \end{aligned} \quad (10)$$

т. е. химические потенциалы каждого компонента во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должны быть одинаковыми. Таким образом, условия термического и химического равновесия (9) и (10) аналогичны соответствующим условиям равновесия объемных фаз.

Изменение поля молекулярных сил, происходящее в неоднородном поверхностном слое между объемными фазами I и II, приводит к отличию величин энергии, энтропии и чисел молей компонентов этого слоя (в объемах τ' и τ'') от соответствующих величин внутри соседних фаз I (в объеме, равном τ') и II (в объеме, равном τ''). Поэтому удобно говорить не о всей внутренней энергии или энтропии поверхностного слоя и не о всем количестве каждого компонента i в этом слое, но лишь об избытках энергии, энтропии и чисел молей компонентов i в объеме поверхностного слоя τs над соответствующими величинами энергии, энтропии и чисел молей компонентов i в соответствующих объемах внутри фаз I и II, т. е. в объеме, равном $\tau's$ в фазе I, и в объеме, равном $\tau''s$ в фазе II. Именно эти избытки энергии, энтропии и чисел молей компонентов характеризуют отличие поверхностного слоя от объемных фаз. Эти избытки могут быть как положительными, так и отрицательными. Например, компонент 1 может находиться преимущественно у поверхности раздела s (положительный избыток), а компонент 2 может находиться в объеме поверхностного слоя в меньшем количестве, чем в равном объеме фаз I или II (отрицательный избыток).

Обозначив эти избытки внутренней энергии, энтропии и чисел молей компонентов i через $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ и $n_i^{(s)}$, можно выразить их через разности всей энергии, энтропии и чисел молей компонентов i поверхностного слоя τs и соответствующих величин в объемах $\tau's$ и $\tau''s$ внутри объемных фаз I и II

$$U^{(s)} = U - U' - U'' \quad (11)$$

$$S^{(s)} = S - S' - S'' \quad (12)$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n_i' - n_i'' \quad (13)$$

Будем называть величину $U^{(s)}$ полной поверхностной энергией слоя, величину $S^{(s)}$ — поверхностной энтропией слоя и величины $n_i^{(s)}$... — величинами избытков компонентов i ... в слое.

В предыдущей главе под величиной адсорбции газа мы понимали полное количество данного компонента в поверхностном слое. При адсорбции газов и паров под обычными давлениями концентрация в газовой объемной фазе обычно много меньше концентрации в поверхностном слое. Поэтому величина избытка данного компонента в поверхностном слое практически совпадает с полным количеством данного компонента в этом слое. Эти величины существенно различаются только при адсорбции из

концентрированных объемных фаз (сильно сжатых газов и из концентрированных растворов).

Аналогично уравнению (4), выражающему изменение всей внутренней энергии слоя dU , можно написать выражение для изменения избытка внутренней энергии слоя:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \sum \mu_i dn_i^{(s)} \quad (14)$$

б) *Поверхность раздела изменяется.* Допустим теперь, что поверхность раздела s изменяется по величине и положению. Это вызывает дополнительное изменение полной поверхностной энергии, так что

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \left(\frac{\partial U^{(s)}}{\partial s} \right)_{s, n_i, \dots} ds + \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} \quad (15)$$

где величина

$$\left(\frac{\partial U^{(s)}}{\partial s} \right)_{s^{(s)}, n_i^{(s)} \dots} = \sigma \quad (16)$$

представляет фактор интенсивности, аналогичный давлению в объемной фазе ($\frac{\partial U}{\partial v} = -P$). Его называют поверхностным натяжением слоя. Если размерность P эрг/см³ или дин/см², то соответственно размерность поверхностного натяжения σ эрг/см² или дин/см.

Смещение поверхности s вызывает изменение объема соседних фаз I и II на dv' и dv'' , причем по условию (б) постоянства объема всей системы

$$dv'' = -dv' \quad (6a)$$

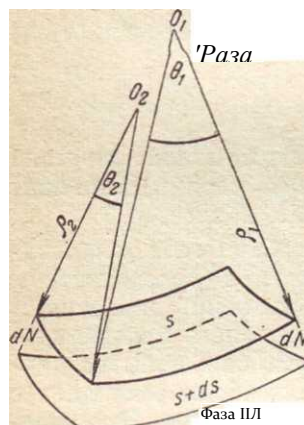


Рис. 2. Схема смещения элемента поверхности s по нормали N

В соответствии с уравнениями (2) и (3) эти изменения объема вызовут дополнительные к записанным в формуле (5) изменения внутренних энергий фаз I и II на величины — $P'dv'$ и — $P''dv''$. Общее изменение энергии, связанное со смещением поверхности s , при равновесии равно нулю, поэтому условие механического равновесия системы, состоящей из двух фаз (I и II) и поверхностного слоя между ними, будет следующее:

$$-P'dv' - P''dv'' + \sigma ds = 0 \quad (17)$$

Это условие механического равновесия отличается от условия равенства давлений в объемных фазах (стр. 130 и 333). Действительно, из (17) и условия постоянства объема (6а) следует, что

$$(P' - P'') dv' = \sigma ds \quad (18)$$

Выражение (18) показывает, что в случае возможности изменения поверхности раздела s гидростатические давления в объемных фазах не равны друг другу.

Изменения объема dv и поверхности ds не являются независимыми. Чтобы найти связь между ними, рассмотрим элемент поверхности раздела (рис. 2)

$$s = \rho_1 \theta_1 \cdot \rho_2 \theta_2 \quad (19)$$

где ρ_1 и ρ_2 — главные радиусы кривизны, θ_1 и θ_2 — соответствующие углы. Центры кривизны этого элемента поверхности O_1 и O_2 лежат в объеме фазы I. Увеличение объема v' и dv' можно выразить через смещение на dN элемента поверхности раздела фаз s по нормали N :

$$dv' = -dv'' = s dN \quad (20)$$

Соответствующее изменение поверхности ds можно найти по разности величины рассматриваемого элемента поверхности в смещенном положении, равной $s + ds$, и в начальном положении, равной s (см. рис. 2):

$$ds = (\rho_1 + dN)\theta_1(\rho_2 + dN)\theta_2 - \rho_1\theta_1\rho_2\theta_2 = [(\rho_1 + \rho_2)dN + (dN)^2]\theta_1\theta_2$$

Пренебрегая величиной $(dN)^2$ как бесконечно малой второго порядка и вводя из выражения (XVII, 19) значение $\theta_1\theta_2 = \frac{s}{\rho_1\rho_2}$, получим:

$$ds = s(1/\rho_1 + 1/\rho_2)dN = s(k_1 + k_2)dN \quad (21)$$

где $k_1 = \frac{1}{\rho_1}$ и $k_2 = \frac{1}{\rho_2}$ - главные кривизны поверхности s .

Вводя уравнения (20) и (21) в уравнение (18), получим:

$$P'-P'' = \sigma(k_1 + k_2) \quad (22)$$

причем центры кривизны лежат в фазе I. Если центры кривизны лежат в фазе II, то

$$P''-P' = \sigma(k_1 + k_2) \quad (22a)$$

Эти уравнения показывают, что разность гидростатических давлений в смежных фазах равна произведению меж фазного поверхностного натяжения на кривизну поверхности. Это основные уравнения механического равновесия для подвижных (жидких) поверхностей раздела. Давления P' и P'' равны только в том случае, когда $k_1 = k_2 = 0$, т. е. когда поверхность раздела плоская.