

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ТОНКИХ ЖИДКИХ ПЛЕНОК КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Первые попытки построения термодинамической теории тонких пленок были сделаны Дерягиным и Кусаковым [1], Фрумкин [2] и Френкелем [3]. Сравнительно недавно Дерягиным с сотр. [4-7] и Русановым [8] были построены полные термодинамические теории тонких пленок. В [4-7] был использован метод Гиббса с одной разделяющей поверхностью, а в [8] пленка рассматривалась как объемная неоднородная фаза конечной толщины. В термодинамике пленок возможен и третий подход - применение метода Гиббса с двумя разделяющими поверхностями, расстояние между которыми является термодинамической толщиной пленки h . Нами применялся метод, основные положения которого были намечены Русановым [8-12]. Одно из преимуществ этого подхода состоит, на наш взгляд, в том, что он позволяет более подробно, чем это обычно делается, исследовать условия механического равновесия между пленкой и окружающими фазами. В настоящей статье коротко излагаются основные результаты, полученные в [9, 11, 12].

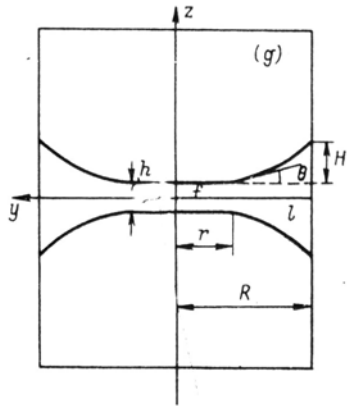


Рис.1. Профиль толщины пленки.

Рассмотрим для определения систему, показанную на рис.1: круглая жидкая k -компонентная пленка площадью A и толщиной h *, находящаяся в равновесии с газовой фазой и мениском, образованным в трубке радиусом R . В дальнейшем эти фазы обозначаются верхними индексами f, g и l соответственно. Как было показано Дерягиным и Кусаковым [1], давление P^f в равновесной пленке** образованной между двумя твердыми пластинками, повышено по сравнению с давлением P^l объемной жидкости на величину расклинивающего давления $\Pi = P^f - P^l$. В свобод-

* Мы обсудим вопрос об определении толщины h дальше.

** Это давление равно нормальной составляющей P_N тензора напряжений.

ной пленке, показанной на рис.1, положение более сложное, так как перепад давления Π может находиться, казалось бы, как на границе пленки с газовой фазой, так и на ее границе с мениском. На самом деле это не так. Из условия независимости P_N от координаты z (см.рис.1) следует $P^f = P^g$. С другой стороны, $P^g - P^l = P_K$, где P_K - капиллярное давление мениска. Отсюда

$$\Pi = P^f - P^l = P^g - P^l = P_K \quad (1)$$

Перенесем мысленно пленку вместе с известной частью газовой фазы, сохраняя термодинамическое состояние системы, в цилиндрический сосуд объема V . Эта система показана на рис.2, где пунктирными линиями обозначены переходные области между пленкой и газовой фазой (расстояние между ними равно "действительной" толщине пленки h_r , а сплошными линиями - разделяющие поверхности, расстояние между которыми равно термодинамической толщине h . Следуя Гиббсу, построим идеализированную систему, в которой фазы однородны вплоть до разделяющих поверхностей. Для пленки в качестве однородной фазы следует выбрать жидкость в мениске. Для того чтобы любое экстенсивное свойство имело одно и то же значение E в обеих системах, надо приписать пленке избытки \tilde{E} , определяемые равенством

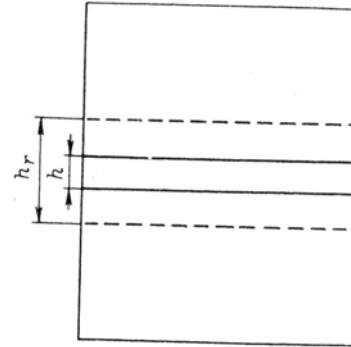


Рис.2. Иллюстрация понятий "действительной" и термодинамической толщины пленки.

$$\tilde{E} = E - E^g - E^l = E - e^g V - (e^l - e^g) A h, \quad (2)$$

где E^g и E^l - соответствующие значения для однородных фаз, а e^g и e^l - их объемные плотности. Толщину h можно определить, задаваясь значением некоторой величины, зависящей от h . Удобно (но не обязательно) определить ее так, чтобы избыток растворителя (компонент 1) равнялся нулю. Тогда для избытка свободной энергии

\tilde{F} при помощи (1) и (2), с учетом условия $V = V^g + V^f$ и постоянства температуры и всех химических потенциалов в системе, можно написать

$$d\tilde{F} = -\tilde{S}dT - \Pi dV^f + \gamma dA + \sum_{i=2}^k \mu_i d\tilde{N}_i, \quad (3)$$

где S - энтропия; $V^f = Ah$ - объем пленки; μ_i и N_i - химический потенциал и число молей компонента i во всей системе, а натяжение пленки γ определяется согласно [8] как

$$\gamma = \int_{-h/2}^{h/2} (P_N - P_T) dz, \quad (4)$$

где P_T - тангенциальная составляющая тензора натяжений. Для уравнения Гиббса - Дюгема пленки из (3) получаем

$$d\gamma = -\tilde{S}dT + h d\Pi - \sum_{i=2}^k \Gamma_i d\mu_i, \quad (5)$$

где $\tilde{S} = \frac{\tilde{S}}{A}$ и $\Gamma_i = \frac{N_i}{A}$. Поверхностное натяжение σ^f пленки определим согласно [8] при помощи соотношения

$$\gamma = 2\sigma^f + \Pi h. \quad (6)$$

Это уравнение можно получить, представив полную силу γ , действующую на единицу длины периметра пленки, как сумму "поверхностной" силы $2\sigma^f$ и "объемной" силы $(P^f - P^l)h = \Pi h$.

Рассмотрим теперь вопрос о выборе положения разделяющих поверхностей (т.е. о выборе толщины). Нетрудно сообразить, что толщина пленки, которая получается из условия $\tilde{N}_1 = 0$, меньше "действительной" h_r . Наоборот, если определить толщину из условия $\tilde{N}_2 = 0$ (компонент 2 - ПАВ), то она окажется больше h_r . Эти примеры показывают, что заданному физическому состоянию могут соответствовать (в зависимости от способа определения) разные значения термодинамической толщины h . Поэтому очень важно знать, какие из термодинамических величин будут зависеть от способа выбора h . Варьируя (5) по h , получаем*

* Так как толщина здесь произвольна, суммирование идет по всем i . Верхний индекс * означает, что производная берется при постоянном физическом состоянии.

$$\delta(d\gamma) = \left[-\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial h}\right)^* dT + d\Pi - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial h}\right)^* d\mu_i \right] \delta h.$$

Отсюда, при помощи [2] и уравнения

$$d\Pi = dP_k = (S^g - S^l) dT + \sum_{i=1}^k (n_i^g - n_i^l) d\mu_i, \quad (7)$$

которое следует из уравнения Гиббса - Дюгема для однородных фаз, получаем $\delta(d\gamma) = 0$ т.е. γ от h не зависит. Чтобы обеспечить независимость γ от h , пределы интегрирования в (4) можно отодвинуть на $\pm\infty$, как это сделано в [13]. Тогда из (4) и (6) можно получить следующее гидростатическое определение поверхностного натяжения пленки:

$$\sigma^f = \int_0^{h/2} (P^l - P_T) dz + \int_{h/2}^{\infty} (P_N - P_T) dz. \quad (8)$$

Если $h > h_r$, второй интеграл в (8) равен нулю. Из (6) и независимости γ от h следует, что σ^f является линейной функцией h с отрезком $\gamma/2$ и наклоном $-\Pi/2$. К аналогичному выводу в дифференциальной форме $(2(\partial\sigma^f/\partial h))^* = -\Pi$ ранее пришел Русанов [8].

Из (2) и (5) следует

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Pi}\right)_{T, \mu_2, \dots} = h = \frac{N_1 - n_1^g V}{A(n_1^l - n_1^g)}. \quad (9)$$

Первое равенство является обобщением для многокомпонентной системы известной формулы Фрумкина [2], а второе равенство эквивалентно определению "виртуальной толщины" из [6]. Следует заметить, что использованный нами вариант термодинамики пленок полностью эквивалентен другим подходам. Если подставить в (5) $d\Pi$ из (7) и h из второго равенства (9), получается уравнение Гиббса - Дюгема, использованное в 5: $d\gamma = -\tilde{S}^0 dT - \sum \Gamma_i^0 d\mu_i$, где \tilde{S}^0 и Γ_i^0 определяются из (2) при $h=0$. Так же просто можно показать [12], что при $h > h_r$ (5) переходит в уравнение Гиббса - Дюгема, использованное в [8].

Второе условие механического равновесия между пленкой и мениском можно получить из минимума полной свободной энергии F_t

всей системы, показанной на рис. I. На основании геометрических соображений можно написать:

$$F_t = \pi \int_{h/2}^H (-2P_k y^2 + 4\sigma^2 y \sqrt{1+(y')^2}) dz + \pi(\gamma r^2 - \Pi r^2 h) + \text{const}, \quad (10)$$

где σ^2 - поверхностное натяжение мениска, а const объединяет все слагаемые, не зависящие от радиуса пленки r . Одно из условий минимума функционала (10) имеет вид [14] - $\mathcal{F}y' + \frac{\partial f_0}{\partial y} = 0$ (при $y=r$),

где \mathcal{F} - подынтегральная функция, а f_0 - внеинтегральный член в (10). Отсюда следует условие тангенциального равновесия (см. также (6)):

$$\gamma = 2\sigma^2 \cos \theta + \Pi h, \text{ или } \sigma^2 = \gamma \cos \theta, \quad (11)$$

где θ - угол контакта между пленкой и мениском. Из зависимости σ^2 от h следует, что $\cos \theta$ тоже должно быть линейной функцией h . Действительно, если аппроксимировать уравнение образующей мениска недалеко от пленки параболой $z = ay^2 - c$ [15] (см. рис. I), получим $\cos \theta \approx 1 - 2ac - 2ah$, что вместе с (11) дает $\gamma = 2\sigma^2 \cdot (1 - 2ac)$ и $\Pi = 4\sigma^2 a$. Следовательно, из интерферометричного определения коэффициентов параболы можно измерять γ и Π . Если в (11) положим $h=0$, получим (как в [5]) $\gamma = 2\sigma^2 \cos \theta_0$, где θ_0 - угол пересечения двух экстраполированных поверхностей мениска.

Указатель литературы

1. Дерягин Б.В., Кусаков М.М. Свойства тонких слоев жидкостей и их влияние на взаимодействие твердых поверхностей. - Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, т.5, с.741-753.
2. Фрумкин А.Н. Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков. I. Журн. физ. химии, 1938, т.12, с.741-753.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1945. 356 с.
4. Мартынов Г.А., Дерягин Б.В. К термодинамике тонких пленок. I. Термодинамика изолированных пленок. - Коллоидн. журн., 1962, т.24, с.480-487.

5. Дерягин Б.В., Мартынов Г.А., Гутоп Ю.В. Термодинамика и устойчивость свободных пленок. - Коллоидн. журн., 1965, т.27, с.357-364.

6. Дерягин Б.В., Гутоп Ю.В. Расклинивающее давление и равновесие свободных пленок. - Коллоидн. журн., 1965, т.27, с.674-680.

7. Дерягин Б.В., Гутоп Ю.В. Термодинамическое рассмотрение равновесия и устойчивости свободной пленки, содержащей два нелетучих компонента (например, поверхностноактивное вещество и электролит). - Коллоидн. журн., 1968, т.30, с.19-30.

8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., "Химия", 1967. 322 с.

9. Toshnev B.V., Ivanov I.B. On the Thermodynamics of Thin Liquid Films. Basic Thermodynamic Relations. - Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1971/1972, t.66, p.17-22.

10. Toshnev B.V., Ivanov I.B. On the Thermodynamics of Thin Liquid Films Differential Equations Relating the Tension, the Disjoining Pressure, the Temperature, the Pressure and the Composition of the Bulk Phases in Equilibrium with the Thin Film. - Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1971/1972, t.66, p.22-25.

11. Toshnev B.V., Ivanov I.B. On the Thermodynamics of Thin Liquid Films. Conditions for Mechanical Equilibrium in the System Thin Liquid Film- Meniscus- Gas Phase. - Ann. Univ. Sofia, Fac. Chimie, 1971/1972, t.66, p.29-32.

12. Тошев Б.В., Иванов И.Б. Термодинамика на тънките течни филми. Основни съотношения и условия за равновесие. - Годишник на Соф. унив., Хим. фак., 1972/1973, т.67, с.41-47.

13. Дерягин Б.В., Гутоп Ю.В. Расчет натяжения и равновесия свободной пленки раствора электролита. - Докл. АН СССР, 1966, т.171, с.652-655.

14. Тошев Б.В., Иванов И.Б. Об условиях термодинамического равновесия капиллярных систем. - Годишник Соф. унив., Хим. фак., 1970/1971, т.65, с.329-336.

15. Sheludko A., Radoev B., Kolagov T. Tension of Liquid Films and Contact Angles between Film and Bulk Liquid. - Trans. Faraday Soc., 1968, N 64, p.2213-2220.