

ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ ДЛЯ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА ЖИДКОСТЬЮ ПРИ ИММЕРСИОННОМ СМАЧИВАНИИ

Г.А. Григорьев

кафедра Коллоидной химии им. С.С.Воицкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: colloid@mitht.ru

а и **Н** основании модели Гиббса получено фундаментальное адсорбционное уравнение изотерма адсорбции для процесса иммерсионного смачивания. Показано, что в случае малолетучего поверхностно-активного компонента можно рассчитать его константы адсорбции $A^{\max}$ и K на границе твердое тело – жидкость по экспериментально измеримой величине поверхностной активности предельного напряжения смачивания, полученной методом пластинки Вильгельми по интегральному уравнению, аналогичному уравнению Шишковского, с последующим уточнением величин адсорбционных констант методом последовательных приближений. Показано, что такой расчет позволяет рассчитать адсорбционные константы для твердых тел с малой удельной поверхностью, когда аналитический метод (по убыли концентрации) осуществить невозможно.

Ключевые слова: адсорбция, смачивание, напряжение смачивания.

Смачивание многокомпонентным раствором твердого тела связано с адсорбцией компонентов на различных поверхностях раздела: твердое – газ (тг), твердое – жидкость (тж) и жидкость – газ (жг) для контактного смачивания и на двух первых поверхностях (тг, тж) при иммерсионном смачивании. Протекание адсорбционных процессов на различных границах (поверхностях раздела) связано со стремлением всей поверхностной свободной энергии системы к минимуму в результате адсорбции на каждой из трех поверхностей при контактом смачивании и на двух при иммерсионном смачивании. При этом компоненты раствора имеют преимущественное сродство к каждой из этих границ как положительное (поверхностная активность), так и отрицательное (поверхностная инактивность), поэтому адсорбция сложным образом влияет на конечное состояние, достигаемое при установлении равновесия. Влияние адсорбции на смачивание (равновесный краевой угол или изменение термодинамических функций) [1–2] мало изучено. Известное фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса [3–4] описывает адсорбцию на одной межфазной границе: чаще всего на границе жидкость – газ или жидкость (1) – жидкость (2).

Впервые попытка описать влияние адсорбции при смачивании была предпринята в работе [5], а также в [1] – пособие. Рассмотрим для простоты, следуя модели Гиббса, адсорбцию на двух границах при иммерсионном смачивании. Для каждой из границ раздела (тг, тж) можно написать фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dU^{m_2} = TdS^{m_2} + \sigma^{m_2} dS_{nl}^{m_2} + \sum \mu_i dn_i^{m_2} \quad (1)$$

$$dU^{m_{жс}} = TdS^{m_{жс}} + \sigma^{m_{жс}} dS_{nl}^{m_{жс}} + \sum \mu_i dn_i^{m_{жс}} \quad (2)$$

где dU^{m_2} и $dU^{m_{жс}}$ – дифференциалы полной поверхностной энергии на соответствующих границах; σ^{m_2} и $\sigma^{m_{жс}}$ – межфазные натяжения на этих границах; $S_{nl}^{m_2}$ и $S_{nl}^{m_{жс}}$ – их площади; n_i – число молей; S^{m_2} и $S^{m_{жс}}$ – энтропии смачивания.

Вычитая из (2) (1), получим исходное фундаментальное уравнение для иммерсионного смачивания:

$$dU^{m_{жс}} - dU^{m_2} = dU^{m_{жс}} = Td(S^{m_{жс}} - S^{m_2}) + (\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2})dS_{nl}^{m_2} + \sum_i \mu_i d(n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) \quad (3)$$

Из (3), следуя Гиббсу, получим адсорбционное уравнение для иммерсионного смачивания.

Проинтегрируем уравнение (3) по экстенсивным величинам:

$$T(S^{m_{жс}} - S^{m_2}) = (\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2})S_{nl}^{m_2} + \sum_i \mu_i (n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) + C \quad (4)$$

При этом постоянная интегрирования $C=0$ по теореме Эйлера.

Проведем варьирование уравнения (4) по экстенсивным и интенсивным параметрам одновременно и получим:

$$dU_{илм} = \frac{S_{илм}}{T} dT + TdS_{илм} + (\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2})dS_{nl} + \frac{S_{nl}}{T} d(\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2}) + \sum_i \mu_i d(n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) + \sum_i (n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) d\mu_i \quad (5)$$

В силу свойства полного дифференциала

левые части уравнений (3) и (5) можно приравнять (U не зависит от «пути» термодинамического процесса), тогда в правой части уравнения (5) сумма подчеркнутых членов должна равняться нулю, т.е.

$$S_{\text{ад}} dT + S_{\text{ад}} d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мг}}) + \sum_i (n_i^{\text{мжс}} - n_i^{\text{мг}}) d\mu_i = 0 \quad (6)$$

Или, при пересчёте на единицу поверхности раздела, получим фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса для иммерсионного смачивания:

$$S'_{\text{им}} dT + d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мг}}) + \sum_i \frac{(n_i^{\text{мжс}} - n_i^{\text{мг}})}{S_{\text{пл}}} d\mu_i = 0 \quad (7)$$

из которого можно получить изотерму адсорбции $T = \text{const}$:

$$-d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мг}}) = \sum_i (\Gamma_i^{\text{мжс}} - \Gamma_i^{\text{мг}}) d\mu_i \quad (8)$$

где $\Gamma_i^{\text{мжс}}$ и $\Gamma_i^{\text{мг}}$ – гиббсовская адсорбция.

Рассмотрим случай для двух компонентов раствора, получим:

$$-d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мг}}) = (\Gamma_1^{\text{мжс}} - \Gamma_1^{\text{мг}}) d\mu_1 + (\Gamma_2^{\text{мжс}} - \Gamma_2^{\text{мг}}) d\mu_2 \quad (9)$$

Или выбирая поверхности раздела для растворителя разбавленного раствора из условия $\Gamma_1^{\text{мжс}} \approx 0$; $\Gamma_1^{\text{мг}} \approx 0$, получим:

$$-d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мг}}) = (\Gamma_2^{\text{мжс}} - \Gamma_2^{\text{мг}}) d\mu_2 \quad (10)$$

Выражая дифференциал химического потенциала μ_2 через концентрацию для $T = \text{const}$, получим:

$$d\mu_2 = RT d \ln C_2 \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), окончательно имеем:

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} - \Gamma_2^{\text{мг}} = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2} - \frac{\partial \sigma^{\text{мг}}}{\partial C_2} \right)_T \quad (12)$$

Таким образом, для расчета адсорбции на границах $m\text{-ж}$ и $m\text{-г}$ необходимо располагать экспериментальными данными по поверхностной активности второго

компонента $\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2}$ и $\frac{\partial \sigma^{\text{мг}}}{\partial C_2}$.

К сожалению, практически нет надежных методов экспериментального определения

$$\sigma^{\text{мжс}}, \sigma^{\text{мг}}, \frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2} \text{ и } \frac{\partial \sigma^{\text{мг}}}{\partial C_2}.$$

Однако, если второй компонент раствора ПАВ или раствора полимера малолетуч, что часто встречается в практически важных

случаях в водных растворах, задачу можно существенно упростить. При этом можно принять $\frac{\partial \sigma^{\text{мг}}}{\partial C_2} \approx 0$ и $\Gamma_2^{\text{мг}} \approx 0$, тогда

уравнение (12) можно представить:

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2} \right)_T \quad (13)$$

где $\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2}$ можно выразить через напряжение

смачивания и его поверхностную активность, т.к.

$$f_0 = \sigma^{\text{мг}} - \sigma^{\text{мжс}} = \sigma^{\text{жсг}} \cdot \cos \theta_0, \quad \text{где}$$

величина f_0 определяется непосредственно с помощью пластинки Вильгельми (по методу [6]).

В результате (13) можно выразить через экспериментально определяемые параметры:

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} = \frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial f_0}{\partial C_2} \right)_T \quad (14)$$

При этом следует рассмотреть два варианта: случай самопроизвольного

смачивания $-f_0 = \sigma^{\text{мг}} - \sigma^{\text{мжс}}$, т.е. диапазон

краевых углов $0 \div \frac{\pi}{2}$ и случай несмачивания

(оттекания) $f_0 = \sigma^{\text{мг}} - \sigma^{\text{мжс}}$ в интервале

$$\frac{\pi}{2} \div \pi.$$

Таким образом, уравнение (14) по экспериментально определяемой величине поверхностной активности напряжения

смачивания $\frac{\partial f_0}{\partial C_2}$ позволяет рассчитать

величину адсорбции на границе твердое тело – жидкость, что особенно важно для изучения адсорбции на компактных телах (пластинки, кристаллы, стержни и т.д.) с малой удельной поверхностью.

Следует отметить, что влияние адсорбции на смачивание практически мало изучено кроме некоторых частных случаев.

Рассмотрим влияние ПАВ для первого интервала (самопроизвольное смачивание вертикальной пластинки) (рис. 1).

Для этого случая адсорбция второго компонента на границе твердое тело – жидкость уменьшает по абсолютной величине напряжение смачивания (рис. 1, кривая «а»),

т.е. $\frac{\partial f_0}{\partial C_2} > 0$, а адсорбция на этой границе

согласно формуле (14) $\Gamma_2^{\text{мжс}} > 0$. При

увеличении концентрации C_2 (ПАВ) смачивание может перейти в область оттекания $\theta > \frac{\pi}{2}$ ($\sigma_{\text{мжс}} > \sigma_{\text{мз}}$). Для случая оттекания увеличение концентрации C_2 (ПАВ) улучшает смачивание $\frac{\partial f_0}{\partial C_2} < 0$ (рис. 1,

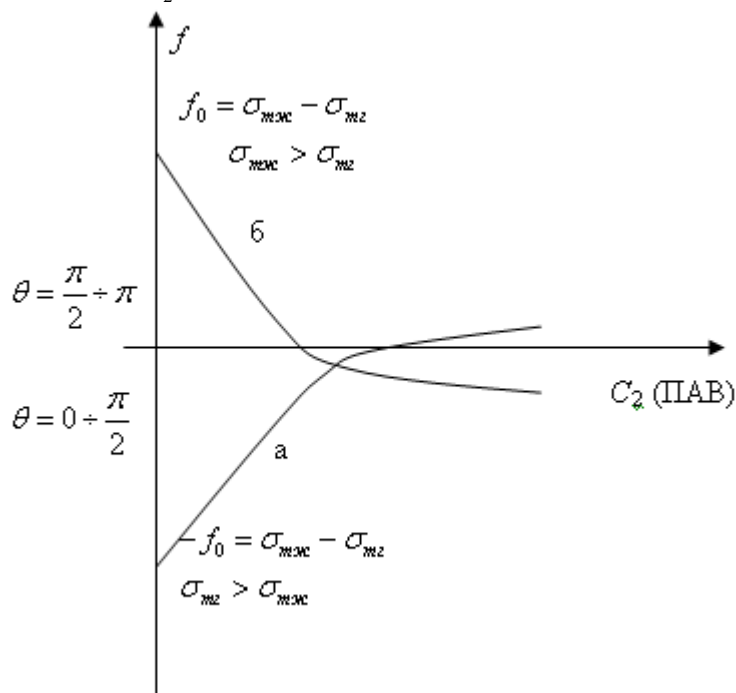


Рис. 1. Зависимость напряжения смачивания от концентрации C_2 (ПАВ).

Расчет адсорбции по формуле (14) $\Gamma_2^{\text{мжс}}$ можно осуществлять по поверхностной активности напряжения смачивания графическим дифференцированием $f_0 = \varphi(C_2)$, что обычно не обеспечивает достаточной точности в определении $\Gamma_2^{\text{мжс}}$, поэтому целесообразно перейти к интегральной форме уравнения изотермы поверхностного напряжения смачивания.

Для достаточно высокой поверхностной активности можно приравнять адсорбцию Гиббса $\Gamma_2^{\text{мжс}}$ и Лангмюра $A_2^{\text{мжс}}$, т. е.

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} \approx A_2^{\text{мжс}} \quad (15)$$

Или, подставляя выражения для этих изотерм, получим

$$\frac{C_2}{RT} \frac{\partial f_0}{\partial C_2} = \frac{A_2^{\text{мжс}} KC_2}{1 + KC_2} \quad (16)$$

Разделяя переменные и интегрируя f_0 от 0 до C_2 , получим уравнение изотермы смачивания, аналогичное уравнению Шишковского:

кривая «б»), а адсорбция на этой границе отрицательная $\Gamma_2^{\text{мжс}} < 0$, т.е. концентрация на поверхности раздела $C_2^{\text{мжс}} < C_2^{\text{объем}}$, и при увеличении C_2 (ПАВ) система может переходить в область самопроизвольного смачивания, где $\sigma_{\text{мз}} > \sigma_{\text{мжс}}$.

$$f_0(C_2) = f_0(0) + A^{\text{мжс}} RT \ln(1 + KC_2) \quad (17)$$

где $f_0(C_2)$ – зависимость предельного напряжения смачивания от концентрации C_2 (ПАВ).

Уравнение (17) можно представить в координатах линейной формы $f_0(C_2) \div \ln C_2$, пренебрегая единицей по сравнению с KC_2 , т.к. KC_2 намного больше единицы. Рис. 2 (а) для случая смачивания $f_0(C_2)$ и f_0 со знаком минус (самопроизвольное смачивание), тогда

$$-f_0(C_2) = -f_0 + A^{\text{мжс}} RT \ln(1 + KC_2),$$

$$\text{tg}(180 + \alpha) = \text{tg} \alpha' = A^{\text{мжс}} RT,$$

$$\text{откуда } A^{\text{мжс}} = \frac{\text{tg} \alpha'}{RT}.$$

Экстраполируя $f_0(C_2)$ на f_0 (точка «х»), получим $k = e^{-\ln C_2}$.

И для случая несмачивания, рис. 2 «б»:

$$f_0(C_2) = f_0 + A^{\text{мжс}} RT \ln(1 + KC_2),$$

$$-tg\alpha' = tg(180 - \alpha) = A^{\max} RT,$$

$$\text{откуда } A^{\max} = -\frac{tg\alpha'}{RT}.$$

Экстраполируя $f_0(C_2)$ на f_0 (точка «х»), получим $k = e^{-\ln C_2}$.

Полученные графическим методом приближенные значения констант адсорбции можно уточнить с помощью компьютера методом последовательных приближений.

Следует отметить, что на гидрофильной поверхности твердое тело – жидкость, например, стекло в воде, ПАВ (C_2) ориентируется гидрофильной частью к поверхности твердого тела (стекла), снижая его полярность согласно правилу уравнивания полярностей П.А. Ребиндера. На гидрофобной поверхности (тефлон в воде)

ПАВ ориентируется гидрофобной частью к поверхности твердого тела (тефлона), а гидрофильной – к воде, гидрофилизуя поверхность твердого тела, что также не противоречит правилу уравнивания полярностей.

Таким образом, изложенный в статье материал открывает возможность определения адсорбции на границе твердое – жидкость для компактных тел с малой удельной поверхностью (пластинки, стержни и др.) непосредственно по измеренным параметрам смачивания, таким, как максимальное напряжение смачивания « f_0 » и его концентрационная зависимость $f_0 = \varphi(C_2)$, полученным методом пластинки Вильгельми.

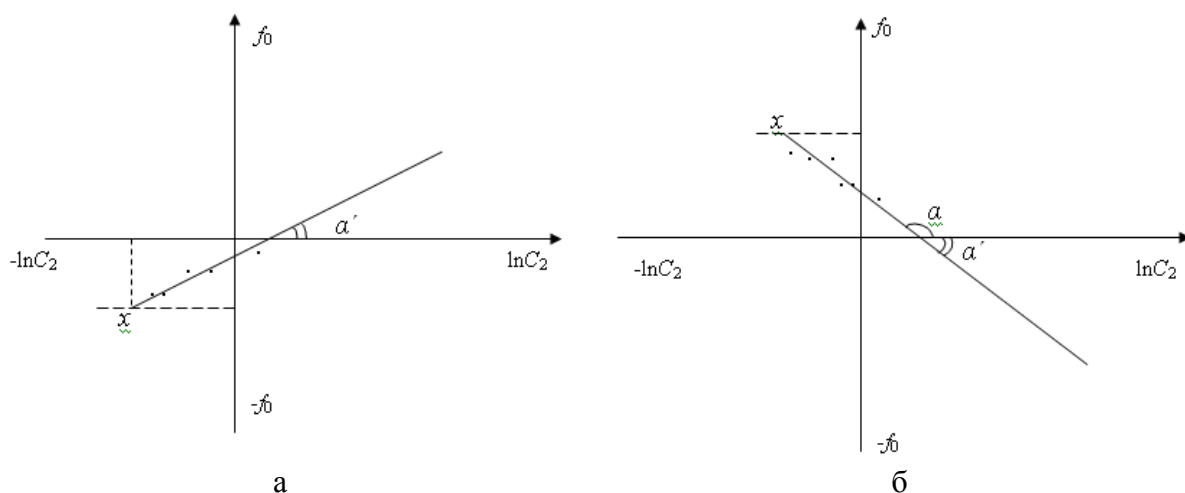


Рис.2. Графический метод определения констант адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Григорьев, Г. А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания / Г. А. Григорьев. – М. : изд-во МИТХТ им. Ломоносова, 2008. – 76 с.
2. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 232 с.
3. Гиббс, Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 584 с.
4. Пригожин, И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. М. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
5. Григорьев, Г. А. Адсорбционное уравнение для процесса смачивания твердого тела жидкостью / Г. А. Григорьев // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 309, № 6. – С. 1391–1394.
6. Метод определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания по кривым деформации межфазной границы / Г. А. Григорьев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 10. – С. 1843–1845.