

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ

Г.А. Григорьев

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

Предложен термодинамический метод описания процесса смачивания. На примере смачивания вертикальной пластинки получены расчетные формулы определения ΔF (изменения свободной энергии), ΔS (изменения энтропии), ΔU (изменения внутренней энергии). Выбрано удобное стандартное состояние, показана возможность использования рассчитанных величин для предсказания взаимного вытеснения двух несмешивающихся жидкостей на поверхности твердого тела. Обсуждена возможность применения известных термодинамических соотношений при таком описании процесса смачивания.

Ключевые слова: смачивание, поверхностное натяжение, термодинамические функции, капля, межфазное натяжение

Смачивание твердого тела жидкостью – процесс, протекающий в результате приведения в контакт жидкости и твердого тела. Процесс контактного смачивания осуществляется за счет межмолекулярных взаимодействий в трех граничащих фазах и протекает до установления равновесия, соответствующего минимуму свободной поверхностной энергии системы в целом. От момента контакта жидкости и твердого тела до установления равновесия происходит изменение площадей поверхностей раздела фаз (экстенсивные величины) при сохранении значений межфазных натяжений (интенсивные величины). Очевидно, что, как и любой другой термодинамический процесс, смачивание можно охарактеризовать изменением основных термодинамических функций ΔF^c , ΔU^c , ΔS^c . При этом необходимо решить две задачи: 1) выбрать стандартное состояние, 2) на основе решения капиллярного уравнения Лапласа рассчитать изменение площадей поверхностей раздела фаз в этом процессе.

Обычно контактное смачивание определяют при нанесении капли жидкости на горизонтальную поверхность твердого тела. Возможность растекания капли по поверхности твердого тела характеризуют коэффициентом растекания Харкинса f :

$$f = W_a - W_k = \sigma_{mг} - \sigma_{mж} - \sigma_{жг} \quad (1)$$

где W_a – работа адгезии, W_k – работа когезии, $\sigma_{mг}$, $\sigma_{mж}$, $\sigma_{жг}$ – межфазные поверхностные натяжения на границах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ, соответственно.

В этой формуле принимается, что процесс растекания происходит на одинаковой

единичной площади раздела для всех границ раздела фаз, т.е. имеется в виду растекание плоской пленки жидкости по поверхности твердого тела.

В действительности при нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела или при капиллярном поднятии, например, по плоской вертикальной стенке, процесс смачивания происходит с изменением межфазных поверхностей раздела, которые являются экстенсивными величинами этого процесса. Следует отметить, что при смачивании практически всегда изменяется центр тяжести капли или мениска на вертикальной стенке, что приводит к изменению потенциальной энергии системы. Оба эти момента не отражены в уравнении (1) для коэффициента Харкинса. Поэтому это уравнение можно рассматривать, как некоторое полуэмпирическое соотношение, позволяющее довольно просто предсказать направление процесса смачивания, но которое нельзя использовать как термодинамическую характеристику процесса.

Отсутствие термодинамического описания процесса смачивания, по-видимому, связано с большими математическими трудностями расчета площадей поверхностей раздела фаз, поскольку уравнение капиллярности Лапласа, особенно с учетом двух главных радиусов кривизны, является нелинейным, и его решение можно осуществить только численным методом. Кроме того, для капли жидкости на поверхности твердого тела трудно выбрать исходное (стандартное) состояние и рассчитать изменение потенциальной энергии за счет изменения центра тяжести капли при ее растекании.

Подавляющее большинство эксперимен-

тов по смачиванию и растеканию проведено на каплях, наносимых на горизонтальную поверхность. Процесс смачивания, как правило, характеризовался изменением краевого угла или косинусом краевого угла смачивания. Последнее более правильно, т.к. косинус краевого угла – безразмерная величина, являющаяся безразмерным критерием взаимодействия жидкости и твердого тела.

Известно, что термодинамические условия процесса характеризуются изменением свободной энергии, равной в обратимых условиях максимальной работе процесса. В свою очередь, работа процесса включает как экстенсивные, так и интенсивные величины. Однако коэффициент растекания (формула (1)) представлен только через интенсивные величины и поэтому не может служить истинной термодинамической характеристикой процесса. В связи с этим в настоящей работе предложен общетермодинамический подход к описанию процесса смачивания и растекания жидкости по поверхности твердого тела. Проблема рассмотрена на примере плоской вертикальной стенки в связи с тем, что для нее имеется аналитическое решение капиллярного уравнения Лапласа. Это, прежде всего, облегчает нахождение площадей поверхностей раздела фаз на межфазных границах.

Изменение свободной энергии при смачивании, как и в любом другом термодинамическом процессе, определяется разностью свободных энергий в исходном $F_{исх}$ и конечном $F_{кон}$ состоянии. При постоянной температуре это дает выражение изотермы процесса (аналогично изотерме Вант-Гоффа для химической реакции [1]), т.е.

$$\Delta F = F_{кон} - F_{исх} \quad (2)$$

Самопроизвольное протекание процесса возможно в прямом направлении, если $\Delta F < 0$, и в обратном, когда $\Delta F > 0$.

Как известно, абсолютные значения $F_{исх}$ и $F_{кон}$ неопределимы, однако ΔF можно определить относительно некоторого стандартного состояния.

При выборе стандартного (начального) состояния изменение свободной энергии процесса смачивания можно рассматривать как нормальное (стандартное) сродство данной жидкости к данному твердому телу ΔF^0 и, следовательно, как термодинамическую характеристику процесса смачивания.

При смачивании твердого тела жидкостью при нанесении капли жидкости или капиллярном поднятии мениска происходит

изменение величины всех трех поверхностей раздела: твердое тело-газ (или вторая жидкость), твердое тело-жидкость и жидкость-газ (или вторая жидкость). При этом поверхностные натяжения $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ на этих границах остаются неизменными.

Изменение общей свободной энергии системы при смачивании, следовательно, можно представить:

$$\begin{aligned} \Delta F = & \sigma_{т,г} S_{т,г}^{кон} + \sigma_{т,ж} S_{т,ж}^{кон} + \\ & + \sigma_{ж,г} S_{ж,г}^{кон} - \sigma_{т,г} S_{т,г}^{нач} - \sigma_{т,ж} S_{т,ж}^{нач} - \\ & - \sigma_{ж,г} S_{ж,г}^{нач} \pm \Delta E \end{aligned} \quad (3)$$

где $\pm \Delta E$ – работа по изменению центра тяжести при смачивании. Поскольку при смачивании $S_{т,г}$ замещается на $S_{т,ж}$, то $-\Delta S_{т,г} = \Delta S_{т,ж}$.

Выбор стандартного (начального) состояния при нанесении капли на горизонтальную подложку вызывает большие трудности, поскольку начальный угол контакта капли является неопределенным (зависит от способа нанесения). Кроме того, расчет поверхностей раздела фаз, в силу того, что для капли уравнение капиллярности Лапласа (с двумя главными радиусами кривизны) является нелинейным, представляет большие математические трудности. Сложным является также расчет работы по изменению центра тяжести капли. Поэтому в настоящей работе термодинамику процесса смачивания рассмотрим на примере вертикальной пластинки, для которой аналитическое решение уравнения капиллярности (с одним радиусом кривизны) существует. Для пластинки достаточно также выбрать стандартное состояние. В нашей работе в качестве стандартного (начального) состояния выбрано смачивание вертикальной пластинки с горизонтальной поверхностью жидкости, т.е. $F_{нач} = 0$, краевой угол $\theta = 90^\circ$. Впервые такое стандартное состояние выбрано в наших работах [2, 3]. Тогда изменение свободной энергии при смачивании вертикальной пластинки (нормальное сродство смачивания) можно представить:

$$\begin{aligned} \Delta F^0 = & (\sigma_{т,г} - \sigma_{т,ж}) \Delta S_{т,г} - \\ & - \sigma_{ж,г} \Delta S_{ж,г} \pm \Delta E \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, расчет изменения свободной энергии при смачивании сводится к расчету изменения величин поверхностей раздела твердое тело-жидкость $S_{т,ж}$ и

жидкость-газ $S_{ж,г}$, а также определению изменения потенциальной энергии при формировании мениска. Для нахождения этих величин используем полученное нами решение уравнения капиллярности с одним радиусом кривизны (см. приложение 1).

Рассчитаем величины $S_{т,ж}$, $S_{ж,г}$, ΔE .

Как следует из уравнения (20 П.1), максимальная высота подъема жидкости у стенки при $x = 0$ равна:

$$y_0 = 2a \sin t_0 \quad (5)$$

где

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}} \quad (6)$$

σ – поверхностное натяжение жидкости, ρ – плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести, а t_0 – параметр, связанный с краевым углом смачивания θ_0 соотношением

$$t_0 = \frac{\theta_0}{2} + \frac{3\pi}{4} \quad (7)$$

Тогда площадь поверхности твердого тела, смоченная жидкостью, будет равна

$$\Delta S_{т,г} = \Pi \cdot y_0 = \Pi \cdot 2a \sin t_0 \quad (8)$$

где Π – периметр смачивания, равный для вертикальной пластинки $\Pi = 2b + 2\delta$, где b – ширина пластинки, δ – ее толщина.

Изменение поверхности раздела $\Delta S_{ж,г}$ находим предельным переходом

$$\Delta S_{ж,г} = \lim_{\substack{x \rightarrow \infty \\ t \rightarrow \pi}} \int_{t_0}^t \left[\sqrt{(x'_t)^2 - (y'_t)^2} - x'_t \right] \cdot dt \quad (9)$$

Подставляя производные от x и y по параметру t (формулы (26 П.1) и (27 П.1)) и проводя интегрирование (9), получим

$$\Delta S_{ж,г} = \Pi \cdot 2a(1 + \cos t_0) \quad (10)$$

Изменение потенциальной энергии при переходе из исходного состояния (горизонтальная поверхность) в конечное положение (при завершении смачивания) будет равно (рассматриваем случай

смачивания $\theta_0 < \frac{\pi}{2}$)

$$\Delta E = \Pi m g (y_u - y_h) \quad (11)$$

где Π – периметр смачивания, m – масса поднятой в мениске жидкости, y_u – высота центра тяжести, y_h – снижение уровня жидкости в сосуде.

Поскольку

$$y_h = \frac{m}{2\pi R^2 \rho} \quad (12)$$

где y_h – высота, на которую опускается уровень жидкости в сосуде при образовании мениска, R – радиус сосуда, ρ – плотность жидкости, то для достаточно широкого

сосуда $R \approx 5 - 10$ см, для которого объем жидкости в сосуде много больше объема мениска, можно положить, что

$$\lim_{R \rightarrow \infty} y_h = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{m}{2\pi R^2 \rho} \rightarrow 0 \quad (13)$$

Следовательно,

$$\Delta E = \Pi \cdot m g \cdot y_u \quad (14)$$

Используя известное выражение для координаты центра тяжести плоской фигуры, получим:

$$y_u = \frac{\frac{1}{2} \int_0^\infty y^2 dx}{S} \quad (15)$$

Масса жидкости, поднятой мениском, определится как

$$m = \rho \int_0^\infty y dx = \rho \cdot S. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (15) и (14), получим

$$\Delta E = \Pi \rho g \int_0^\infty y^2 dx \quad (17)$$

Подставляя y из (20 П.1) и производную dx по параметру и заменяя пределы интегралами, получим

$$\Delta E = \Pi \cdot 2a^3 \left[\frac{2}{3} (\cos^3 t_0 + 1) - (\cos t_0 + 1) \right] \quad (18)$$

Подставляя (8), (9) и (18) в исходное уравнение (4), а также принимая во внимание, что согласно уравнению Юнга

$$\sigma_{т,г} - \sigma_{т,ж} = \sigma_{ж,г} \cdot \cos \theta_0 = f_0 \quad (19)$$

получим

$$\begin{aligned} \Delta F^0 = & -\Pi \cdot f_0 2a \cdot \sin t_0 + \\ & + \Pi \sigma \cdot 2a(1 + \cos t_0) + \Pi \cdot 2a^3 \rho \cdot g \times \\ & \times \left[\frac{2}{3} (\cos^3 t_0 + 1) - (\cos t_0 + 1) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Переходя в (7) от $t_0 = \frac{\theta_0}{2} + \frac{3\pi}{4}$ к

$2t_0 = \theta_0 + \frac{3\pi}{2}$ от половинного краевого угла

$\frac{\theta_0}{2}$ к полному с использованием тригонометрических функций с учетом знаков функций, получим

$$\sin t_0 = +\sqrt{\frac{1 - \cos(\theta_0 + 3\pi/2)}{2}} =$$

$$= +\sqrt{\frac{1 - \sin \theta_0}{2}} \quad (21)$$

$$\cos t_0 = -\sqrt{\frac{1 + \cos(\theta_0 + 3\pi/2)}{2}} =$$

$$= -\sqrt{\frac{1 + \sin \theta_0}{2}} \quad (22)$$

Подставляя (21), (22) и (6) в (20) и проводя подобные преобразования, получим

$$\Delta F^0 = -\pi \left\{ 2f_0 \sqrt{\frac{\sigma(1 - \sin \theta)}{\rho g}} - \right.$$

$$\left. - \frac{4}{3} \sigma \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \left[1 - \left(\frac{1 + \sin \theta}{2} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (23)$$

В выражении (23) вынесем за скобки

$$y_0 = \sqrt{\frac{2\sigma(1 - \sin \theta)}{\rho g}} \text{ и } f_0 \text{ с учетом, что}$$

$$\sigma = \frac{f_0}{\cos \theta_0}$$

$$\Delta F^0 = -f_0 \Pi \cdot y_0 \cdot \left(1 - \frac{2\sqrt{2} \left[1 - \left(\frac{1 + \sin \theta_0}{2} \right)^{3/2} \right]}{3 \cos \theta_0 \sqrt{1 - \sin \theta_0}} \right) \quad (24)$$

где $\Pi y_0 = S_{m,z} = -S_{m,жс}$. Или окончательно имеем:

$$\Delta F^0 = -S_{m,z} f_0 (1 - \varphi(\theta_0)) \quad (25)$$

где

$$\varphi(\theta_0) = \frac{2\sqrt{2} - (1 + \sin \theta_0)^{3/2}}{3 \cos \theta_0 \sqrt{1 - \sin \theta_0}} \quad (26)$$

Уравнение (26) можно преобразовать:

$$\varphi(\theta_0) = \frac{2\sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} - (1 + \sin \theta_0)^2}{3 \cos^2 \theta_0} \quad (27)$$

Приведем нормальное сродство смачивания ΔF^0 к единице смоченной поверхности, тогда

$$\Delta F^{0A} = \frac{\Delta F^0}{S_{m,z}} = -f_0 [1 - \varphi(\theta_0)] \quad (28)$$

где f_0 – предельное напряжение смачивания, а

$$\varphi(\theta_0) = \frac{2\sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} - (1 + \sin \theta_0)^2}{3 \cos^2 \theta_0} \quad (29)$$

Для примера рассмотрим случай полного смачивания, т.е. $\cos \theta_0 = 1$.

$$f_0 = \sigma \cos \theta = \sigma_{m,z} - \sigma_{m,жс} = \sigma \quad (30)$$

В этом случае нормальное удельное сродство смачивания будет равно

$$\Delta F^{0A} = -\sigma \left[1 - \frac{2\sqrt{2} - 1}{3} \right] \approx -0.4\sigma \quad (31)$$

Перенос пластинки площадью 1 см^2 из воздуха в жидкость (иммерсионное смачивание) дает изменение свободной энергии $\Delta F_{им}^{0A}$

$$\Delta F_{им}^{0A} = -(\sigma_{m,z} - \sigma_{m,жс}) \cdot 1 = -\sigma \quad (32)$$

Таким образом, самопроизвольное контактное смачивание составляет только 40 % от иммерсионного, 60 % выигрыша свободной энергии при переносе пластинки площадью 1 см^2 из воздуха в жидкость при образовании мениска затрачивается на увеличение поверхности жидкость–газ и увеличение потенциальной энергии при подъеме мениска над горизонтальной поверхностью.

Функция (29) может быть заранее протабулирована (см табл. 1). Это позволяет по формулам (28) и (29) рассчитать ΔF^{0A} для любого краевого угла смачивания.

Таким образом, ΔF^{0A} является свободной энергией контактного смачивания единицы поверхности вертикальной пластинки в стандартных условиях (нормальное сродство контактного смачивания).

Располагая уравнениями (28) и (29), можно сравнивать смачивание твердого тела различными жидкостями и, следовательно, использовать аппарат термодинамики для описания процесса смачивания. Прежде всего, как и в химической термодинамике, открывается возможность однозначного определения направления вытеснения одной жидкости другой жидкостью. В зависимости от знака изменения свободной энергии можно предсказать, какая из двух граничащих жидкостей будет вытесняться на поверхность данного твердого тела. В случае, если нормальное сродство $\Delta F^{0A} < 0$, самопроизвольно вытесняется верхняя из двух жидкостей, если $\Delta F^{0A} > 0$ – нижняя жидкость.

Таблица 1.

θ_0	$\varphi(\theta_0)$	θ_0	$\varphi(\theta_0)$	θ_0	$\varphi(\theta_0)$	θ_0	$\varphi(\theta_0)$
0	0.609476	48	0.51799	91	0.50001	138	0.524015
3	0.599671	51	0.515362	93	0.500086	141	0.527443
6	0.590652	54	0.512973	96	0.500343	144	0.531169
9	0.582345	57	0.510812	99	0.500773	147	0.535215
12	0.574687	60	0.50887	102	0.501378	150	0.539601
15	0.567619	63	0.507137	105	0.50216	153	0.544353
18	0.561094	66	0.505606	108	0.503123	156	0.549497
21	0.555066	69	0.50427	111	0.50427	159	0.555066
24	0.549497	72	0.503123	114	0.505606	162	0.561094
27	0.544352	75	0.50216	117	0.507137	165	0.567619
30	0.539601	78	0.501378	120	0.50887	168	0.574687
33	0.535214	81	0.500773	123	0.510813	171	0.582346
36	0.531169	84	0.500343	126	0.512973	174	0.590653
39	0.527443	87	0.500086	129	0.515362	177	0.599672
42	0.524015	89	0.50001	132	0.51799	180	0.609476
45	0.52087			135	0.52087		

Кроме того, по данным для нормального сродства для двух жидкостей можно рассчитать изменение свободной энергии при избирательном смачивании, используя аддитивные свойства термодинамических функций.

Таким образом, для серии жидких фаз и твердых тел на основе экспериментальных данных могут быть составлены таблицы основных термодинамических величин для стандартных условий (ΔF_{298}^{0A} , ΔS_{298}^{0A} , ΔU_{298}^{0A} и др).

Для определения этих параметров при других температурах можно вывести изохору смачивания, используя известное из термодинамики соотношение

$$\Delta F_{298}^{0A} = \Delta U_{298}^{0A} - T \Delta S_{298}^{0A} \quad (33)$$

Выражая изменение энтропии через производную от свободной энергии по температуре и подставляя в (32), получим:

$$\Delta F_{298}^{0A} = \Delta U_{298}^{0A} + T \frac{\partial \Delta F_{298}^{0A}}{\partial T} \quad (34)$$

Используя в качестве интегрирующего делителя T^2 и сворачивая производную, получим:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F_{298}^{0A}}{T} \right) = - \frac{\Delta U_{298}^{0A}}{T^2} \quad (35)$$

Интегрируя уравнение (34) от стандартной величины ΔF_{298}^{0A} до любой температуры, можно определить ΔF^{0A} при этой температуре.

Очевидно, что даже в дифференциальной форме изохора позволяет предсказать зависимость нормального сродства ΔF^{0A} от температуры. Если процесс смачивания протекает с выделением энергии $Q^{0A} > 0$ ($\Delta H^{0A} < 0$), величина $k = \frac{\Delta F^{0A}}{T}$

возрастает с увеличением температуры, если $Q^{0A} < 0$ ($\Delta H^{0A} > 0$), то убывает. Такого определенного заключения невозможно сделать, анализируя краевые углы смачивания и их температурную зависимость.

Измеряя напряжение смачивания и поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость и их температурную зависимость (т.е. σ , f_0 , $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ и $\frac{\partial f_0}{\partial T}$), можно, используя термодинамические соотношения, рассчитать энтропию ΔS^{0A} и полную энергию смачивания ΔU^{0A} (тепловой эффект смачивания).

$$\Delta S^{0A} = - \left(\frac{\partial \Delta F^{0A}}{\partial T} \right)_r = \frac{\partial}{\partial T} \{ f_0 [1 - \varphi(\theta)] \} \quad (36)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T}[f_0(1-\varphi(\theta))] = f_0 \frac{\partial[1-\varphi(\theta)]}{\partial T} + (1-\varphi(\theta)) \frac{\partial f_0}{\partial T} = \left[(1-\varphi(\theta)) \frac{\partial f_0}{\partial T} - f_0 \frac{\partial \varphi(\theta)}{\partial T} \right] \quad (37)$$

После дифференцирования $\varphi(\theta_0)$ и подобных преобразований имеем:

$$\frac{\partial \varphi(\theta_0)}{\partial T} = \frac{\sqrt{2+3\sqrt{2}\sin\theta_0} - 2(1+\sin\theta_0)^{3/2}}{\cos^2\theta_0\sqrt{1-\sin\theta_0}} \frac{d\theta_0}{dT} \quad (38)$$

или

$$\frac{\partial \varphi(\theta_0)}{\partial T} = \frac{\sqrt{2(1+\sin\theta_0)} + 3\sin\theta_0\sqrt{2(1+\sin\theta_0)} - 2(1+\sin\theta_0)^2}{\cos^3\theta_0} \frac{d\theta_0}{dT} \quad (39)$$

Обозначим

$$M(\theta_0) = \frac{\sqrt{2(1+\sin\theta_0)} + 3\sin\theta_0\sqrt{2(1+\sin\theta_0)} - 2(1+\sin\theta_0)^2}{\cos^3\theta_0}. \quad (40)$$

Значение $M(\theta_0)$ можно заранее протабулировать.

Таблица 2.

θ_0	$M(\theta_0)$	θ_0	$M(\theta_0)$	θ_0	$M(\theta_0)$	θ_0	$M(\theta_0)$
0	1.414214	48	20.12687	91	-1504552	138	-13.3884
3	1.685448	51	25.1996	93	-55728.4	141	-11.1071
6	1.984809	54	32.09975	96	-6966.16	144	-9.29979
9	2.319142	57	41.73419	99	-2064.03	147	-7.84793
12	2.696713	60	55.60774	102	-870.735	150	-6.66664
15	3.127665	63	76.33888	105	-445.782	153	-5.69412
18	3.624616	66	108.7531	108	-257.939	156	-4.88454
21	4.203476	69	162.3973	111	-162.395	159	-4.20346
24	4.884557	72	257.9427	114	-108.752	162	-3.6246
27	5.694139	75	445.7894	117	-76.3382	165	-3.12765
30	6.666671	78	870.752	120	-55.6073	168	-2.6967
33	7.847959	81	2064.087	123	-41.7339	171	-2.31913
36	9.299833	84	6966.434	126	-32.0995	174	-1.9848
39	11.10714	87	55732.72	129	-25.1994	177	-1.68544
42	13.38845	89	1504900	132	-20.1268	180	-1.41421
45	16.31283			135	-16.3127		

Таким образом, для расчета изменения энтропии можно использовать (37) и, следовательно,

$$\Delta S^{0A} = [1-\varphi(\theta_0)] \frac{df_0}{dT} - f_0 \frac{d\varphi(\theta_0)}{dT} = [1-\varphi(\theta_0)] \frac{df_0}{dT} - f_0 M(\theta_0) \frac{d\theta_0}{dT} \quad (41)$$

Для нахождения ΔS^{0A} необходимо иметь значения σ , f_0 , θ_0 и их температурные коэффициенты.

Располагая значением ΔF^{0A} и ΔS^{0A} по известной формуле термодинамики можно определить изменение полной энергии процесса ΔU^{0A} (теплоту процесса смачивания).

$$\Delta U^{0A} = \Delta F^{0A} + T\Delta S^{0A} \quad (42)$$

Следует отметить, что экспериментальных данных по теплотам смачивания

в литературе очень мало. Эти данные получены, как правило, для твердых тел в порошкообразном состоянии. Компактные образцы (кристаллы или пластинки) обладают малой удельной поверхностью, при их смачивании имеет место такой малый тепловой эффект, что его практически невозможно зафиксировать в самых чувствительных современных калориметрах. Кроме того, поверхность частиц порошка имеет большое количество дефектов и трудно воспроизводима. Поэтому экспериментальные данные, полученные на порошках разными исследо-

вателями, являются весьма противоречивыми.

Термодинамический расчет теплот смачивания по напряжению смачивания позволяет получить более надежные данные по теплотам смачивания молекулярно гладких поверхностей отдельных кристаллов или поверхностей твердого тела с

контролируемой шероховатостью.

В заключении отметим, что общетермодинамический способ описания смачивания открывает возможности использовать и другие многочисленные термодинамические соотношения для анализа этого сложного процесса.

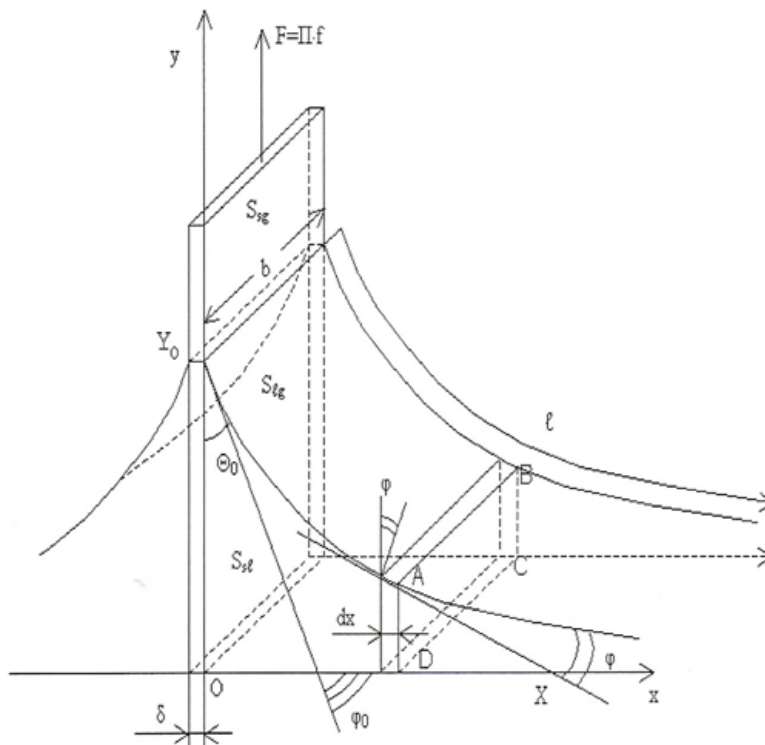


Рис. 1. Схема для расчета изменения поверхностей раздела при смачивании вертикальной пластинки.

Приложение 1

Расчет изменения свободной энергии при смачивании вертикальной пластинки жидкостью. На рис 1 приведена схема для решения уравнения капиллярности Лапласа с одним радиусом кривизны (плоская стенка).

Запишем уравнение капиллярности Лапласа:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

где ΔP – разность давлений в граничащих фазах с границей раздела, характеризующейся двумя главными радиусами кривизны R_1 и R_2 .

Для плоской вертикальной стенки $R_2 = \infty$, тогда уравнение (1) принимает вид

$$\Delta P = \frac{\sigma}{R_1} \quad (2)$$

Рассматривая силу, действующую в данной точке «0» на единицу длины периметра смачивания

$$G = \frac{\sigma}{R} dS \cdot d\vec{n} = \frac{\sigma}{R} \cos \varphi \cdot dS = \frac{\sigma}{R} \cdot dx \quad (3)$$

где dS – единичная площадка на границе раздела $A_{ж,г}$; σ – поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{ж,г}$; R – радиус кривизны поверхности мениска на границе жидкость – газ; G – сила тяжести столба жидкости мениска, равная

$$G = \rho \cdot g \cdot dx \quad (4)$$

и уравновешивающая силу, вызванную кривизной мениска, т.е.

$$\rho \cdot g \cdot dx = \frac{\sigma}{R} dx \quad (5)$$

Выражая радиус кривизны по формулам дифференциальной геометрии, имеем

$$\frac{1}{R} = \frac{y''}{\sqrt{[1 + (y')^2]^3}} \quad (6)$$

Подставляем (6) в (5), окончательно имеем:

$$y'' = \frac{1}{a^2} y \sqrt{[1 + (y')^2]^3} \quad (7)$$

где y'' – вторая производная, y' – первая производная по x ; a – капиллярная постоянная, равная

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}} \quad (8)$$

где ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Поскольку $\varphi_0 = \theta_0 - \pi/2$, граничные условия для этого случая выразятся следующим образом:

$$y'|_{x=0} = tg\varphi_0 = -ctg\theta_0 \quad (9)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = 0 \quad (10)$$

Уравнение (7) при граничных условиях (9) и (10) было решено ранее [1]. Однако с целью облегчения дальнейшего интегрирования результатов решения в настоящей работе получено решение в параметрической форме. Для решения уравнения (7) обозначим

$$y' = p, \text{ а } y'' = p \frac{dp}{dy}.$$

Подставляя эти значения в (7) и разделяя переменные, получим

$$\frac{p dp}{(1 + p^2)^{3/2}} = \frac{y dy}{a^2} \quad (11)$$

Решение уравнения (11) имеет вид

$$-\frac{1}{\sqrt{1 + p^2}} = \frac{y^2}{2a^2} + C \quad (12)$$

где C – постоянная интегрирования.

Используя граничные условия (10), находим при $y = 0$ и $p = 0$, откуда $C = -1$ и, следовательно,

$$y = a \sqrt{2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + p^2}} \right)} \quad (13)$$

Формула (13) позволяет определить y_0 – максимальную высоту подъема мениска у стенки. При $x = 0$ $p = y' = -ctg\theta_0$ и, следовательно,

$$y_0 = a \sqrt{2(1 - \sin\theta_0)} \quad (14)$$

Для окончательного решения уравнения (13) применим метод введения параметра t . Обозначим

$$p = tg 2t \quad (15)$$

Тогда

$$\sqrt{1 + p^2} = \sec 2t, \quad (16)$$

а (13) принимает вид

$$y = 2a \sin t \quad (17)$$

$$dy = 2a \cos t dt;$$

$$dx = \frac{dy}{p} = 2a \frac{\cos t}{tg 2t} dt \quad (18)$$

Интегрируя последнее выражение (18), получим

$$x = 2a \left(\cos t + \frac{1}{2} \ln \left| tg \frac{t}{2} \right| \right) + C_1 \quad (19)$$

Таким образом, решение уравнения (7) окончательно имеет вид

$$y = 2a \sin t \quad (20)$$

$$x = 2a \left(\cos t + \frac{1}{2} \ln \left| tg \frac{t}{2} \right| \right) + C_1 \quad (21)$$

где C_1 – постоянная интегрирования, зависящая от равновесного краевого угла смачивания θ_0 . Постоянная C_1 определяется из граничного условия (9), так как $\varphi_0 = \theta_0 - \pi/2$, $P_0 = tg\varphi_0$ и, с другой стороны,

$$P_0 = tg 2t_0. \quad tg 2t_0 = tg\varphi_0. \quad (22)$$

Откуда

$$t_0 = \frac{\varphi_0}{2} + \pi = \frac{\theta_0}{2} + \frac{3}{4}\pi \quad (23)$$

Подставляя это значение (23) в (21), получим

$$0 = 2a \left(\cos t_0 + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{t_0}{2} \right| \right) + C_1 \quad (24)$$

$$C_1 = -2a \left(\cos t_0 + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{t_0}{2} \right| \right) \quad (25)$$

и, подставляя найденное значение C_1 в (21),

окончательно получим

$$y = 2a \sin t \quad (26)$$

$$x = 2a \left(\cos t - \cos t_0 + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{tg \frac{t}{2}}{tg \frac{t_0}{2}} \right| \right) \quad (27)$$

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин, И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
2. Григорьев, Г.А. Расчет изменения термодинамических функций при смачивании поверхности твердых тел жидкостью / Г.А. Григорьев // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1973. – № 5. – С. 119–122.
3. Григорьев, Г. А. Адсорбционное уравнение для процесса смачивания твердого тела жидкостью / Г. А. Григорьев // ДАН СССР. – 1989. – Т. 309, № 6. – С. 1391–1394.