УДК 532.64

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК. Ј-ПОТЕНЦИАЛ

© 2020 г. А. И. Русанов*

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: airusanov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г. После доработки 28.06.2019 г. Принята к публикации 02.07.2019 г.

Работа знакомит читателя с современным аппаратом химической термодинамики в науке о поверхностях и коллоидах. Новой величиной является *J*-потенциал, символизирующий целую серию термодинамических потенциалов и определяемый для флюидных систем как большой термодинамический потенциал в сумме с произведением объема системы на некое давление p'. Дана классификация с выделением классического *J*-потенциала (когда p' – внешнее давление) и специальных *J*-потенциалов (при других значениях p'). Для обоих классов рассмотрены гибридные виды потенциалов, когда для одной группы компонентов в качестве переменных выбираются химические потенциалы, а для другой — число молекул или молей. Основное внимание уделено приложению всех рассмотренных видов *J*-потенциала к системе при наличии в ней плоской тонкой пленки. В частности, проанализирован случай, когда в качестве p' фигурирует давление в материнской фазе тонкой пленки. Результирующие фундаментальные уравнения сформулированы в терминах расклинивающего давления.

DOI: 10.31857/S0023291220010139

ВВЕДЕНИЕ

Из двух составляющих термодинамики - тепла и работы – последняя несравненно сложнее и разнообразнее в описании, а потому можно сказать, что тип термодинамики определяется, прежде всего, тем, как рассчитывается работа. Термодинамика Гиббса отличается от предылущих методов тем, что работа вычисляется с помощью термодинамических потенциалов – специальных термодинамических функций с размерностью энергии, изменение которых в заданных внешних условиях и определяет работу. Еще более крупным шагом было развитие Гиббсом, помимо тепла и работы, химической составляющей термодинамики, символизируемой химическим потенциалом. Тем самым была создана химическая термодинамика, в рамках которой мы и работаем.

Вначале термодинамические потенциалы формулировались для гомогенных (однофазных) систем. Это, например, энергия

$$U = TS - pV + \sum_{i} \mu_i N_i, \tag{1}$$

свободная энергия

$$F \equiv U - TS = -pV + \sum_{i} \mu_i N_i, \qquad (2)$$

большой термодинамический потенциал

$$\Omega \equiv F - \sum_{i} \mu_{i} N_{i} = -pV \tag{3}$$

и энергия Гиббса

$$G \equiv F + pV = \sum_{i} \mu_{i} N_{i}, \qquad (4)$$

где T – температура, S – энтропия, p – внешнее давление, V – объем, μ_i и N_i – химический потенциал и число молекул (или молей) компонента i. Термодинамические потенциалы (1)–(4) особенно популярны в термодинамике растворов.

Нужно также отметить гибридный термодинамический потенциал

$$\tilde{\Omega} \equiv F - \sum_{i} \mu_{i} N_{i} = -pV + \sum_{j} \mu_{j} N_{j}, \qquad (5)$$

где суммирование по *i* распространяется не на все компоненты системы.

Впервые такой потенциал был введен в термодинамике твердого тела [1], где под *i* понимались подвижные, а под *j* — неподвижные компоненты твердого тела. Но в общем случае разбиение компонентов на группы *i* и *j* может быть совершенно произвольным, и именно так нужно понимать гибридный потенциал (5). Тогда можно сказать, что для компонентов группы *i* потенциал $\tilde{\Omega}$ играет роль большого термодинамического потенциала, а для компонентов группы *j* — роль свободной энергии.

Мы заметили, что при переходе к большому термодинамическому потенциалу от свободной энергии отнимается сумма с химическими потенциалами, а при переходе к энергии Гиббса – член -pV. А что, если отнять и то и другое? Для обычного (не гибридного) потенциала будет нуль. и все потеряет смысл. Да, но это так только для гомогенной системы. В коллоидной науке мы имеем дело со сложными гетерогенными системами при наличии ряда фаз, межфазных поверхностей и линий, а потому введение нового термодинамического потенциала может оказаться полезным. Эта идея была реализована автором [2, 3]. Новый термодинамический потенциал пока не имеет названия, но для его обозначения использовалась буква Ј (это логично, ибо, если вспомнить и частое обозначение энергии Е и энтальпию Н, термодинамические потенциалы, в основном, обозначаются буквами в начале латинского алфавита). Для краткости его можно называть "Ј-потенциал (джей-потенциал)".

Самое общее определение *J*-потенциала с учетом того, что система может содержать твердые фазы под произвольным внешним нагружением, имеет вид [2, 3]

$$J \equiv \Omega - \oint_{(A)} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) dA, \tag{6}$$

где **Р** – внешняя сила (напряжение) на единицу площади поверхности системы как функция положения на поверхности (A), **u** – локальный вектор смещения поверхности и A – площадь поверхности; интегрирование производится по всей поверхности системы. Если система окружена флюидной средой и единственным механическим воздействием является внешнее давление p, то определение J-потенциала можно упростить до [3]

$$J \equiv \Omega + pV, \tag{7}$$

где V — объем всей системы (ревнителям строгости напомним, что любой термодинамический потенциал определяется с точностью до постоянной). Согласно (3), для гомогенной системы определение (7) действительно приводит к нулю, но мы-то будем оперировать со сложными системами. Некая апробация *J*-потенциала уже состоялась в [3], где он весьма эффектно упростил вывод классических уравнений Неймана (для механического поверхностного натяжения) и Юнга (для термодинамического поверхностного натяжения).

В этом сообщении мы хотели бы инкорпорировать *J*-потенциал в термодинамику тонких пле-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

нок, но прежде чем сделать это, обобщим определение *J*-потенциала (7) к виду

$$J \equiv \Omega + p' V, \tag{8}$$

где p' — некоторое выбранное давление. Это может быть внешнее давление по отношению к гетерогенной системе в целом. давление в одной из фаз гетерогенной системы или любое другое давление. В варианте (8) термин Ј-потенциал уже обозначает целую серию потенциалов определенного типа. В классическом подходе, как при переходе к энергии Гиббса, р' полагается равным внешнему давлению (p' = p). Для краткости мы будем называть этот тип Ј-потенциала классическим (обозначение J_c), а все другие типы, происходящие от выражения (8), - специальными Ј-потенциалами (обозначение J_{s}). Теперь мы можем сказать, что введенное в [3] определение (7) относится лишь к классическому Ј-потенциалу, а определение (8) включает в себя и специальные *J*-потенциалы.

Термодинамика тонких пленок — относительно новый раздел химической термодинамики, выходящий за рамки гиббсовской термодинамики и сформулированный ближе к середине 20 в. [4—9] (современный обзор см. в [10, 11]). Спецификой тонкой пленки является наличие расклинивающего давления [12]

$$\Pi \equiv p^{\alpha} - p^{\beta}, \tag{9}$$

где p^{α} — внешнее давление на пленку, а p^{β} — давление в равновесной материнской объемной фазе β тонкой пленки. Фаза β может находиться в равновесии с пленкой при контакте с ее торцом, но

реальное присутствие фазы β не обязательно (p^{β} может быть расчетным значением давления для фазы β при тех же значениях температуры и химических потенциалов, какие есть в пленке). Открытие расклинивающего давления и его последующие исследования школой Дерягина подробно описаны в монографии [13].

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ *J*-ПОТЕНЦИАЛА

Хотя в теории пленок часто фигурируют твердые подложки, в термодинамике это не так важно. Для простоты будем оперировать с термодинамическим формализмом жидких фаз и пользоваться определением (8). Запишем сначала выражение для большого термодинамического потенциала применительно к произвольной многофазной многокомпонентной системе:

$$\Omega = -\sum_{k} p^{k} V^{k} + \sum_{s} \sigma^{s} A^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} L^{t}, \qquad (10)$$

где k — номер фазы с давлением p^k и объемом V^k , s — номер поверхности с поверхностным натяжением σ^s и площадью A^s и t — номер линии с линейным натяжением κ^t и длиной L^t . Запишем теперь дифференциальное фундаментальное уравнение для большого термодинамического потенциала. В простейшем случае гомогенной системы для большого потенциала (3) пишут

$$d\Omega = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - pdV.$$
(11)

Но мы рассматриваем сложную гетерогенную систему. При равновесии температура и химические потенциалы во всех частях системы одинаковы, какой бы сложной система ни была. Поэтому первые два члена в правой части (11) сохраняются в любом случае. Давления же могут быть разными в разных частях системы, но если система равновесна, то изменение любого термодинамического потенциала за счет работы возможно лишь тогда, когда речь идет о работе внешних сил. Но тогда и третье слагаемое в правой части (11) сохраняется при условии, что под р понимается внешнее давление. Внешние силы могут также вызвать изменение площадей поверхностей и длин линий (естественно тех, которые доходят до границ системы; какие-то замкнутые поверхности или линии внутри системы могут не входить в их число), так что соответствующие члены тривиально добавятся к правой части (11). В результате дифференциальное фундаментальное уравнение для большого потенциала (10) принимает вид

$$d\Omega = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - pdV + + \sum_{s} \sigma^{s} dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} dL^{t}.$$
(12)

Для полноты картины приведем заодно и фундаментальное уравнение для гибридного потенциала <u>Ω</u>:

$$d\tilde{\Omega} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \sum_{j} \mu_{j}dN_{j} - pdV + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(13)

Найдем теперь фундаментальные уравнения для *J*-потенциала. Используя определение (8) с учетом очевидного условия

$$V = \sum_{k} V^{k}, \tag{14}$$

из (10) и (12) получаем

$$J = -\sum_{k} (p^{k} - p')V^{k} + \sum_{s} \sigma^{s} A^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} L^{t}, \qquad (15)$$

$$dJ = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - (p - p')dV + Vdp' + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(16)

Напомним, что величина p в уравнении (16) — это внешнее давление. Если p' — тоже внешнее давление (случай классического *J*-потенциала), то уравнения (15) и (16) преобразуются к виду

$$J_{c} = -\sum_{k} (p^{k} - p)V^{k} + \sum_{s} \sigma^{s} A^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} L^{t}, \quad (17)$$
$$dJ_{c} = -SdT - \sum_{i} N_{i} d\mu_{i} + V dp + \sum_{s} \sigma^{s} dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} dL^{t}. \quad (18)$$

Уравнение (18) можно упростить. Для этого в правой части (18), используя вновь (14), прибавим и отнимем выражение $\sum_{k} V^{k} dp^{k}$ и вспомним, что для каждой объемной фазы работает уравнение Гиббса–Дюгема

$$-S^{k}dT - \sum_{i} N_{i}^{k}d\mu_{i} + V^{k}dp^{k} = 0, \qquad (19)$$

которое уничтожает составляющие первых двух слагаемых в правой части (18), относящиеся к объемным фазам. Тогда уравнение (18) принимает вид

$$dJ_{c} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} + \sum_{k} V^{k}d(p - p^{k}) + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(20)

где чертой отмечены избыточные величины, относящиеся к поверхностям и линиям. Можно сказать, что уравнение (20) для классического *J*-потенциала просто напрашивается к использованию в термодинамике поверхностей.

По аналогии с (8) можем определить гибридный *J*-потенциал через гибридный большой термодинамический потенциал $\tilde{\Omega}$ как

$$\tilde{J} \equiv \tilde{\Omega} + p' V \tag{21}$$

и записать фундаментальные уравнения

$$\tilde{J} = \sum_{j} \mu_{j} N_{j} - \sum_{k} (p^{k} - p') V^{k} + \sum_{s} \sigma^{s} A^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} L^{t}, \qquad (22)$$

$$d\tilde{J} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \sum_{j} \mu_{j}dN_{j} - (p - p')dV + Vdp' + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(23)

Здесь также можно различать классический гибридный *J*-потенциал (при p' = p) и специальные гибридные *J*-потенциалы. Для классического ги-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

$$\frac{\alpha}{\gamma}$$
 $\sigma^{\alpha\gamma}$

Рис. 1. Фазы, разделяющая поверхность и поверхностное натяжение в методе Гиббса.

бридного *J*-потенциала фундаментальные уравнения (22) и (23) упрощаются к виду

$$\tilde{J}_{c} = \sum_{j} \mu_{j} N_{j} - \sum_{k} (p^{k} - p) V^{k} + \sum_{s} \sigma^{s} A^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} L^{t}, \qquad (24)$$

$$d\tilde{J}_{c} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \sum_{j} \mu_{j}dN_{j} + Vdp + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(25)

Что касается специальных гибридных *J*-потенциалов, то для каждого из них уравнения (22) и (23) видоизменяются в соответствии с выбором давления *p*'.

КЛАССИЧЕСКИЙ *Ј*-ПОТЕНЦИАЛ СИСТЕМЫ С ТОНКОЙ ПЛЕНКОЙ

Будем считать, что тонкая пленка располагается между фазами α и γ (обозначение β сбережем для материнской фазы пленки). Как межфазную границу $\alpha\gamma$, так и находящуюся на ней тонкую пленку будем предполагать плоскими. Посмотрим, как классический *J*-потенциал такого объекта выглядит в различных подходах.

Стандартный подход Гиббса

Гиббсовская термодинамика не выделяет тонкую пленку как отдельный объект и учитывает ее как любую другую часть межфазной поверхности. Для двухфазной системы $\alpha - \gamma$, содержащей тонкую пленку (рис. 1), *J*-потенциал формируется на основе уравнения (17) следующим образом. Ин-

декс k принимает значения α и γ , причем $p^{\alpha} = p^{\gamma}$, так как единственная присутствующая в системе

поверхность плоская. Очевидно, в этом случае p^{α} играет роль внешнего давления и, значит, равно *p*, но тогда весь первый член в правой части (17) исчезает. Линий в нашей системе нет, а поверхность одна, и согласно (17), можем теперь записать

$$J_{\rm c} = \sigma^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma}, \qquad (26)$$

или (поскольку площади параллельных разделяющих поверхностей одинаковы, индекс площади можно опустить)

$$j_{\rm c} \equiv J_{\rm c} / A = \sigma^{\alpha \gamma}, \tag{27}$$

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

где $j_{\rm c}$ – поверхностная плотность классического J-потенциала.

С другой стороны, согласно (20),

$$dJ_{\rm c} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} + \sigma^{\alpha\gamma}dA.$$
 (28)

Из (26) и (28) сразу следует уравнение адсорбции Гиббса

$$Ad\sigma^{\alpha\gamma} = -\overline{S}^{\alpha\gamma}dT - \sum_{i}\overline{N}_{i}^{\alpha\gamma}d\mu_{i}$$
(29)

ИЛИ

$$d\sigma^{\alpha\gamma} = -\overline{s}^{\alpha\gamma}dT - \sum_{i}\Gamma_{i}^{\alpha\gamma}d\mu_{i}, \qquad (30)$$

где $\overline{s} \equiv \overline{S}/A$ – избыток энтропии на единицу поверхности и $\Gamma_i \equiv \overline{N}_i / A$ – абсолютная адсорбция компонента і. Поскольку избыточные величины зависят от выбора положения разделяющей поверхности, уравнение (29) рассматривается совместно с уравнениями Гиббса-Дюгема (19) для примыкающих к поверхности фаз. Путем исключения одного из химических потенциалов µ, коэффициенты при dT и $d\mu_i$ переходят в некоторую комбинацию величин, инвариантную к перемещению разделяющей поверхности и обозначаемую как $s_{(j)}$ и $\Gamma_{i(j)}$ соответственно. Величина $\Gamma_{i(j)}$ называется относительной адсорбцией компонента і (относительно компонента і) и не зависит от положения разделяющей поверхности. Численно же $\Gamma_{i(i)}$ равна абсолютной адсорбции Γ_i для такого положения разделяющей поверхности, где выполняется условие $\Gamma_i = 0$. Переход от абсолютных к относительным адсорбциям – азы гиббсовской термодинамики поверхностей, это путь превращения уравнения адсорбции Гиббса (30) в реальное физическое соотношение

$$d\sigma^{\alpha\gamma} = -\overline{s}_{(j)}^{\alpha\gamma} dT - \sum_{i} \Gamma_{i(j)}^{\alpha\gamma} d\mu_{i}, \qquad (31)$$

которое также именуется уравнением адсорбции Гиббса. В выражениях (26) и (28) не просматривается связь с тонкой пленкой, вся она скрыта в величине $\sigma^{\alpha\gamma}$. Например, какие-то слагаемые уравнения адсорбции Гиббса для $\sigma^{\alpha\gamma}$ могут относиться к компонентам тонкой пленки.

Метод Гиббса с двумя разделяющими поверхностями

Чтобы сделать тонкую пленку явным объектом межфазной поверхности, необходимо введение двух разделяющих поверхностей [8–10]. Такой подход идет от представления о существовании некоей третьей объемной фазы (материнской фазы пленки β), утончением которой и образована

тонкая пленка. Реальная или воображаемая фаза В должна быть обязательно в равновесии с тонкой пленкой (т.е. иметь одни и те же значения температуры и химических потенциалов), и отсюда ясно, что определение расклинивающего давления (9) носит термодинамический характер, хоть и включает только механические величины. Гиббсовские избытки берутся теперь следующим образом. Пространство между двумя параллельными разделяющими поверхностями мысленно заполняем фазой β, переходя таким путем к трехфазной системе с разделяющими поверхностями αβ и βγ (рис. 2). Избытки для разделяющей поверхности αβ берутся со стороны фаз α и β, а для поверхности βγ – со стороны фаз β и γ. Существенно, что в случае тонкой пленки избытки (например, адсорбции) по обеим сторонам фазы β не являются независимыми и должны рассматриваться совместно. Это, в частности, касается и поверхност-

ных натяжений σ^{α} (между фазами α и β) и σ^{γ} (между фазами γ и β), показанных на рис. 2.

Теперь, в соответствии с (17), составим выражение для *J*-потенциала. Очевидно, не имеет значения, какую из фаз, α или γ , считать внешней, ибо обе они имеют одно и то же давление p^{α} , которое и является внешним давлением *p*. Тогда объемные члены для фаз α и γ из выражения (17) исчезают, и остается только один член, относящийся к фазе β . Поверхностных же членов будет, наоборот, два, ибо теперь у нас две разделяющих поверхности. В результате из выражения (17) имеем

$$J_{\rm c} = -(p^{\beta} - p^{\alpha})V^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A$$
(32)

или, после использования определения расклинивающего давления (9),

$$J_{\rm c} = \Pi V^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A. \tag{33}$$

Из (33) находим выражение для поверхностной плотности *J*-потенциала:

$$j_{\rm c} = \Pi H + \sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}, \qquad (34)$$

где $H \equiv V^{\beta} / A$ – расстояние между разделяющими поверхностями, которое после уточнений можно понимать как толщину тонкой пленки.

Сравнивая (26) и (34), приходим к соотношению

$$\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma} + \Pi H, \qquad (35)$$

известному в термодинамике тонких пленок со времен работ [4–8] и полученному там другим путем. При $H \to \infty$ расклинивающее давление быстрее стремится к нулю, обращая в нуль и произведение П*H*, так что правая часть (34) и (35) переходит в сумму уже независимых поверхностных натяжений $\sigma^{\alpha\beta}$ и $\sigma^{\beta\gamma}$, а тонкая пленка превращается в толстую. Этот важный результат запишем как



Рис. 2. Расположение фаз и поверхностные натяжения в методе двух разделяющих поверхностей, отстоящих на расстоянии *H* друг от друга.

$$j_{\rm c}\big|_{H\to\infty} = \sigma^{\alpha\gamma}\big|_{H\to\infty} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}.$$
 (36)

Обратимся теперь к дифференциальному фундаментальному уравнению для классического *J*-потенциала. Снова полагая $p \equiv p^{\alpha}$ и учитывая наличие двух поверхностей и отсутствие линий,

из уравнения (20) находим

$$dJ_{c} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} + V^{\beta}d(p^{\alpha} - p^{\beta}) + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA$$
(37)

или, с учетом определения расклинивающего давления (9),

$$dJ_{\rm c} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} + V^{\beta}d\Pi + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$
(38)

Сравнивая теперь (33) и (38), получаем уравнение адсорбции Гиббса в виде

$$Ad(\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}) = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} - \Pi dV^{\beta}, \quad (39)$$

где $\overline{S} \equiv \overline{S}^{\alpha} + \overline{S}^{\gamma}$ и $\overline{N}_i \equiv \overline{N}_i^{\alpha} + \overline{N}_i^{\gamma}$. После деления на *A* уравнение (39) принимает форму [10]

$$d(\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}) = -\overline{s}dT - \sum_{i} \Gamma_{i}d\mu_{i} - \Pi dH \qquad (40)$$

или, если использовать (35) [11],

$$d\sigma^{\alpha\gamma} = -\overline{s}dT - \sum_{i}\Gamma_{i}d\mu_{i} + Hd\Pi.$$
(41)

После стандартной операции перехода от абсолютных к относительным адсорбциям уравнения (40) и (41) принимают вид [10, 11]

$$d(\sigma^{\beta} + \sigma^{\gamma}) = -\overline{s}_{(j)}dT - \Pi dH_{(j)} - \sum_{i \neq j} \Gamma_{i(j)}d\mu_i, \quad (42)$$

$$d\sigma^{\alpha\gamma} = -\overline{s}_{(j)}dT - \sum_{i} \Gamma_{i(j)}d\mu_i + H_{(j)}d\Pi.$$
(43)

Смысл величин, стоящих в уравнениях (42) и (43), подробно обсуждался в [10], включая и $H_{(j)}$ как термодинамическое определение толщины тонкой пленки, связанное с переходом к относительной адсорбции и образом поверхности с нулевой адсорбцией.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

ГИБРИДНЫЙ КЛАССИЧЕСКИЙ *J*-ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим теперь использование классического Ј-потенциала в гибридной форме. Общая запись, которую мы использовали выше, не исключает возможность проникновения всех компонентов системы во все фазы, и это самый сложный случай для идентификации тонкой пленки. Но по существу пленки в этом случае и нет, есть лишь поверхностный слой, т.е. неоднородная переходная межфазная зона. Понятие пленки подразумевает какую-то обособленность вещества. Простейший случай – фазы α и γ ни в чем не растворимы и сами не способны что-либо растворять, т.е. полностью инертны в отношении остального вещества системы. Такие подложки неспособны к проникновению и имеют четко выраженные граничные поверхности, расстояние между которыми задает толщину тонкой пленки. Такие подложки формально можно считать однокомпонентными. Пусть компонент фазы α имеет номер *m*, а компонент фазы γ – номер *n*. Как и в предыдущем разделе, посмотрим, как выглядят фундаментальные уравнения для гибридного классического потенциала при использовании одной и двух разделяющих поверхностей.

Одна разделяющая поверхность

В этом случае из (24) и (25) имеем

$$\tilde{J}_{\rm c} = \mu_m N_m^{\alpha} + \mu_n N_n^{\gamma} + \sigma^{\alpha \gamma} A, \qquad (44)$$

$$d\tilde{J}_{c} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} + Vdp^{\alpha} + \sigma^{\alpha\gamma}dA,$$
(45)

где единственный оставшийся член со знаком суммы, очевидно, относится к компонентам тонкой пленки. Дифференцируя (44) и сравнивая с (45), приходим к уравнению

$$Ad\sigma^{\alpha\gamma} = -SdT + Vdp^{\alpha} - N_m^{\alpha}d\mu_m - N_n^{\gamma}d\mu_n - \sum_i N_i d\mu_i,$$
(46)

которое является аналогом уравнения адсорбции Гиббса для поверхностного слоя конечной толщины [8] (должно быть $V^{\alpha}dp^{\alpha} + V^{\gamma}dp^{\gamma}$, но, поскольку $p^{\alpha} = p^{\gamma}$ и, при одной разделяющей поверхности, $V = V^{\alpha} + V^{\gamma}$, это и есть Vdp^{α}).

Для фаз α и γ действуют уравнения Гиббса– Дюгема

$$V^{\alpha}dp^{\alpha} = S^{\alpha}dT + N^{\alpha}_{m}d\mu_{m},$$

$$V^{\gamma}dp^{\gamma} = S^{\gamma}dT + N^{\gamma}_{n}d\mu_{n},$$
(47)

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

с учетом которых все члены для обеих объемных фаз в уравнении (46) взаимно уничтожаются. Это переводит уравнение (46) в уравнение адсорбции Гиббса

$$Ad\sigma^{\alpha\gamma} = -\overline{S}dT - \overline{N}_{m}^{\alpha}d\mu_{m} - \overline{N}_{n}^{\gamma}d\mu_{n} - \sum_{i}N_{i}d\mu_{i}, \quad (48)$$

где черта означает избыток на данной разделяющей поверхности по отношению к фазам α и γ . Последний член остался без изменений, но это не означает, что здесь мы не перешли к избыткам. Дело в том, что компоненты тонкой пленки, отмеченные индексом *i*, отсутствуют в обеих фазах α и γ , а потому их реальные количества N_i одновременно являются избытками по отношению к этим фазам.

Две разделяющие поверхности

Для этого случая (см. рис. 2) из тех же самых уравнений (24) и (25) получаем

$$\tilde{J}_{\rm c} = \mu_m N_m^{\alpha} + \mu_n N_n^{\gamma} + \Pi V^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A, \qquad (49)$$

$$d\tilde{J}_{c} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} + Vdp^{\alpha} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$
(50)

Используя определение (9), условие (14) и равенство $p^{\alpha} = p^{\gamma}$, представим

$$Vdp^{\alpha} = V^{\alpha}dp^{\alpha} + V^{\gamma}dp^{\gamma} + V^{\beta}dp^{\beta} + V^{\beta}d\Pi, \qquad (51)$$

после чего уравнение (50) примет вид

$$d\tilde{J}_{c} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} + V^{\alpha}dp^{\alpha} + V^{\gamma}dp^{\gamma} + V^{\beta}dp^{\beta} + (52) + V^{\beta}d\Pi + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$

Если теперь продифференцировать (49) и сравнить с (52), придем к уравнению

$$Ad(\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}) = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - N_{m}^{\alpha}d\mu_{m} - N_{n}^{\gamma}d\mu_{n} - \Pi dV^{\beta},$$
(53)

что представляет собой аналог уравнения адсорбции Гиббса для поверхностного слоя конечной толщины при использовании двух разделяющих поверхностей. При упрощении уравнения (53) с помощью уравнений Гиббса–Дюгема нужно принять во внимание, что к уравнениям (48) добавляется их аналог для фазы β:

$$V^{\beta}dp^{\beta} = S^{\beta}dT + \sum_{i} N_{i}^{\beta}d\mu_{i}.$$
 (54)

С учетом (48) и (54) уравнение (53) преобразуется к виду

$$Ad(\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma}) = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} - -\overline{N}_{m}^{\alpha}d\mu_{m} - \overline{N}_{n}^{\gamma}d\mu_{n} - \Pi dV^{\beta}.$$
(55)

Напомним, что в методе двух разделяющих поверхностей избытки берутся не только со стороны фаз α и γ , как в предыдущем примере, но и со стороны фазы β . Как следствие, в уравнении (55) вместо N_i появились избыточные величины \overline{N}_i . Само же уравнение (55) фактически совпадает с уравнением (39), где индекс *i* относился ко всем фазам. Поэтому все, что относилось к уравнению (39), применимо и к уравнению (55). В аналогичном положении находится уравнение (48), и, чтобы избежать повторений, обсуждение уравнений (48) и (55) в данном контексте можно закончить.

СПЕЦИАЛЬНЫЙ *Ј*-ПОТЕНЦИАЛ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ

Вернемся к фундаментальным уравнениям (15) и (16) и положим $p' = p^{\beta}$. Поскольку p^{β} – давление в материнской фазе тонкой пленки, специфика данного выбора состоит в том, что он может относиться только к случаю существования тонкой пленки. Адресуясь к рис. 1 и 2, по-прежнему будем считать p^{α} внешним давлением ($p = p^{\alpha} = p^{\gamma}$). Соответственно перепишем (15) и (16) как

$$J_{\rm s} = -\sum_{k} (p^k - p^\beta) V^k + \sum_{s} \sigma^s A^s + \sum_{t} \kappa^t L^t, \quad (56)$$

$$dJ_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - (p^{\alpha} - p^{\beta})dV + Vdp^{\beta} + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(57)

Посмотрим, как уравнения (56) и (57) выглядят в подходах с различными разделяющими поверхностями.

Одна разделяющая поверхность

На рис. 1 видно, что в данном случае имеются только две фазы (α и γ), и использование давления третьей фазы может показаться странным. Но мы уже отмечали, что фаза β может быть и воображаемой. Посмотрим все-таки, что получается. С учетом определения (9) и отсутствия линий, уравнения (56) и (57) принимают вид

$$J_{\rm s} = -\Pi V + \sigma^{\alpha\gamma} A, \tag{58}$$

$$dJ_{\rm s} = -SdT - \sum_{i} N_i d\mu_i - \Pi dV + V dp^{\beta} + \sigma^{\alpha\gamma} dA$$
 (59)

(напомним, что в данном подходе $V = V^{\alpha} + V^{\gamma}$).

Прибавив и отняв Vdp^{α} в правой части (59) и использовав уравнения Гиббса–Дюгема (47), можем упростить уравнение (59) к форме

$$dJ_{\rm s} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} - d(\Pi V) + \sigma^{\alpha\gamma}dA.$$
(60)

Теперь, дифференцируя (58) и сравнивая с (60), приходим, как и положено, к уравнению адсорбции Гиббса (29). Это говорит о правильности физического построения в данном подходе.

Две разделяющие поверхности

Теперь у нас две поверхности и три объемные фазы (рис. 2), в соответствии с чем уравнения (56) и (57) записываются в форме

$$J_{\rm s} = -\Pi (V^{\alpha} + V^{\gamma}) + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A, \tag{61}$$

$$dJ_{\rm s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - \Pi dV + + Vdp^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA,$$
(62)

где $V = V^{\alpha} + V^{\gamma} + V^{\beta}$. С учетом этого соотношения и определения (9) можно представить (62) в виде

$$dJ_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} - \Pi dV^{\beta} - d[\Pi(V^{\alpha} + V^{\gamma})] + V^{\alpha}dp^{\alpha} + V^{\gamma}dp^{\gamma} + (63) + V^{\beta}dp^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$

Включая теперь уравнения Гиббса–Дюгема (47) и (54), сократим (63) до

$$dJ_{\rm s} = -\overline{S}dT - \sum_{i} \overline{N}_{i}d\mu_{i} - \Pi dV^{\beta} - d[\Pi(V^{\alpha} + V^{\gamma})] + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$
(64)

Наконец, дифференцируя (61) и сравнивая с (64), получаем уже рассмотренный выше вариант уравнения адсорбции Гиббса (39), что освобождает нас от продолжения изложения в данном подходе.

ГИБРИДНЫЙ СПЕЦИАЛЬНЫЙ *J*-ПОТЕНЦИАЛ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ

Вернемся к общим фундаментальным уравнениям для гибридного *J*-потенциала (22) и (23) и применим их к гибридному специальному *J*-потенциалу при $p = p^{\alpha} = p^{\gamma}$ и $p' = p^{\beta}$:

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

$$\tilde{J}_{s} = \sum_{j} \mu_{j} N_{j} - \sum_{k} (p^{k} - p^{\beta}) V^{k} + \sum_{s} \sigma^{s} A^{s} + \sum_{t} \kappa^{t} L^{t},$$
(65)

$$d\tilde{J}_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \sum_{j} \mu_{j}dN_{j} - \Pi dV + Vdp^{\beta} + \sum_{s} \sigma^{s}dA^{s} + \sum_{t} \kappa^{t}dL^{t}.$$
(66)

Как и в случае гибридного классического *J*-потенциала, используем иллюстративный пример

$$\sum_{j} \mu_{j} N_{j} = \mu_{m} N_{m}^{\alpha} + \mu_{n} N_{n}^{\gamma}, \qquad (67)$$

когда фазы α и γ нерастворимы, непроницаемы и формально считаются однокомпонентными. Посмотрим теперь, как преображаются уравнения (65) и (66) в подходах с одной и двумя разделяющими поверхностями.

Одна разделяющая поверхность

Учитывая определение (9), условие (67) и наличие только двух фаз ($V = V^{\alpha} + V^{\gamma}$), имеем

$$\tilde{J}_{\rm s} = \mu_m N_m^{\alpha} + \mu_n N_n^{\gamma} - \Pi V + \sigma^{\alpha \gamma} A, \qquad (68)$$

$$d\tilde{J}_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} -$$
$$-\Pi dV + Vdp^{\beta} + \sigma^{\alpha\gamma}dA.$$
(69)

Уравнение (69) удобно преобразовать, прибавив и отняв в правой части Vdp^{α} и применив определение расклинивающего давления (9):

$$d\tilde{J}_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} - d(\Pi V) + Vdp^{\alpha} + \sigma^{\alpha\gamma}dA.$$
(70)

Дифференцируя теперь (68) и сравнивая с (70), приходим к аналогу уравнения адсорбции Гиббса для поверхностного слоя конечной толщины [8], записанному выше в форме (46). Дальнейшие манипуляции с привлечением уравнений Гиббса— Дюгема приводят уравнение (46) к традиционному уравнению адсорбции Гиббса.

Две разделяющие поверхности

В этом случае ($V = V^{\alpha} + V^{\gamma} + V^{\beta}$) уравнения (65) и (66) принимают вид

$$\tilde{J}_{\rm s} = \mu_m N_m^{\alpha} + \mu_n N_n^{\gamma} - \Pi (V^{\alpha} + V^{\gamma}) + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})A,$$
(71)

$$d\tilde{J}_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} - \Pi dV + Vdp^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$
(72)

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

Подобно переходу от (62) к (63), уравнение (72) можно записать как

$$d\tilde{J}_{s} = -SdT - \sum_{i} N_{i}d\mu_{i} + \mu_{m}dN_{m}^{\alpha} + \mu_{n}dN_{n}^{\gamma} - \Pi dV^{\beta} - d[\Pi(V^{\alpha} + V^{\gamma})] + V^{\alpha}dp^{\alpha} + V^{\gamma}dp^{\gamma} + (73) + V^{\beta}dp^{\beta} + (\sigma^{\alpha} + \sigma^{\gamma})dA.$$

Теперь, дифференцируя (71) и сравнивая с (73), снова приходим к уравнению (53) как аналогу уравнения адсорбции Гиббса для межфазной области, содержащей тонкую пленку. Все дальнейшие операции те же, что с уравнением (53), и здесь мы их опускаем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа знакомит читателя с современным аппаратом химической термодинамики, куда теперь вошел Ј-потенциал, символизирующий целую серию термодинамических потенциалов. Известно, что физический результат не должен зависеть от выбора термодинамического потенциала. В данной работе мы это многократно продемонстрировали на примере уравнения адсорбции Гиббса, но в нашем случае это имело значение еще и со стороны проверки правильности конструирования нового термодинамического потенциала. Ценность последнего определяется удобством его использования и внешними условиями, в которых оно проявляется. Ј-потенциал удобен для коллоидной науки, ибо, не будучи сам избыточной величиной, он уже включает в себя гиббсовские избытки термодинамических параметров по отношению к поверхностям и линиям.

Естественно, представленная совокупность *J*-потенциалов не является исчерпывающей. Мы сосредоточились на гетерогенных системах, содержащих тонкие пленки, но ограничились случаем плоских пленок. Но и в этих рамках можно спросить, почему не рассматривался вариант по-

строения *J*-потенциала при величине p^{β} в качестве внешнего давления. Ведь реально существуют системы, где внешней фазой является материнская фаза тонкой пленки (например, вокруг прилипшего к стенке пузырька со смачивающей тонкой пленкой [14]). Ответ следующий. Поскольку при определении *J*-потенциала мы стартуем от большого термодинамического потенциала, пространственная область (от нее зависит и объем) системы может быть очерчена из соображений удобства. Например, границы системы могут быть выбраны так, чтобы всегда внешней фазой была фаза α (или γ), как показано на рис. 1

и 2. Тогда p^{α} будет неизменно внешним давлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rusanov A.I.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 330.
- 2. Rusanov A.I. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 246101.
- 3. Rusanov A.I. // Colloids Surf. A. 2014. V. 443. P. 363.
- 4. *Русанов А.И. //* Коллоид. журн. 1966. Т. 28. С. 718.
- 5. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. С. 142.
- 6. *Русанов А.И. //* Коллоид. журн. 1967. Т. 29. С. 149.
- 7. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. С. 237.

- 8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
- 9. *Rusanov A.I.* Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Berlin: Akademie-Verlag, 1978.
- 10. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 43.
- 11. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
- 12. Дерягин Б.В. // Коллоид. журн. 1955. Т. 17. С. 207.
- 13. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- 14. Есипова Н.Е., Русанов А. И., Соболев В.Д., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 563.