

ТЕРМОДИНАМИКА КРАЕВОГО УГЛА СИДЯЧЕГО ПУЗЫРЬКА

© 2020 г. А. И. Русанов*

*Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: rusanov32@list.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2019 г.

После доработки 02.12.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

Экспериментальный материал по краевым углам велик, но в большинстве своем относится к сидячим каплям, хотя пузырьки более интересны с точки зрения коллоидной науки, поскольку сидячий пузырек отличается наличием равновесной тонкой пленки жидкости на границе газа и твердого тела. В данной работе приводится вся совокупность современных термодинамических уравнений, необходимых для описания краевого угла пузырька любого размера. Однако, ввиду их сложности, выводятся и анализируются конкретные соотношения для малых, но макроскопических пузырьков. Рассматривается зависимость краевого угла пузырька от температуры, давления в жидкости, состава жидкой фазы и шероховатости твердой поверхности. В случае чистой жидкости, когда газовая фаза состоит из ее пара, полученные соотношения имеют значения для теории кавитации. Работа в целом имеет рамочный характер, так как представлены лишь общие основные результаты. Их детализация возможна в сочетании с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S002329122003009X

ВВЕДЕНИЕ

Среди поверхностных явлений краевой угол относится к наиболее визуальным величинам и просто напрашивается для измерений. Экспериментальный материал по этой теме огромен. В то же время, являясь сложным и многофакторным параметром теории, краевой угол малопривлекателен для общих термодинамических построений. Исторически, больше всего времени и внимания ушло на вывод, интерпретацию и обобщение уравнения Юнга – основного термодинамического соотношения для краевого угла, связывающего его с поверхностными натяжениями прилегающих поверхностей (см. обзоры [1, 2], последнее упрощение достигнуто с использованием J -потенциала как нового термодинамического потенциала в теории поверхностей [3]) и линейным натяжением [4–6]. Однако краевой угол связан и с другими параметрами состояния. Недавно новые данные были получены для зависимости краевого угла сидячего пузырька от давления [7, 8]. Как известно, на границе пузырька с твердым телом образуется тонкая смачивающая пленка, обладающая расклинивающим давлением. Поэтому не удивительно, что интерес к сидячему пузырьку, проявившийся еще на заре исследования тонких пленок [9, 10], не увядает и в новые времена [11–14].

В данной работе, исходя из общих термодинамических соотношений, мы попытаемся рас-

смотреть зависимость краевого угла сидячего пузырька от основных параметров состояния. Чтобы избежать громоздкости результатов и облегчить их восприятие, ограничимся случаем малого, но макроскопического пузырька. Постараемся также избежать осложнений, связанных с термодинамикой твердого тела, которое неизменно присутствует в задачах о смачивании. В свое время Гиббсом был открыт дуализм поверхностного натяжения твердого тела. Он состоит в том, что обычное механическое определение поверхностного натяжения γ (для твердого тела оно становится тензорной величиной) не совпадает с термодинамическим определением поверхностного натяжения σ (обозначение Гиббса) как работы разрезания тела (для жидкостей $\gamma = \sigma$). Термодинамика твердых поверхностей может быть сформулирована в терминах как γ , так и σ . Поскольку именно последняя величина входит в уравнение Юнга, мы будем пользоваться вариантом с σ . Заметим, что и в описании объемной фазы твердого тела встречаются трудности понимания, связанные, прежде всего, с тем, что химический потенциал вещества твердого тела становится тензорной величиной [1, 2]. Чтобы уменьшить подобные трудности, будем считать твердое тело механически недеформируемым и застывшим в своей структуре при данной температуре. Тогда, что бы ни происходило в системе, над твердым те-

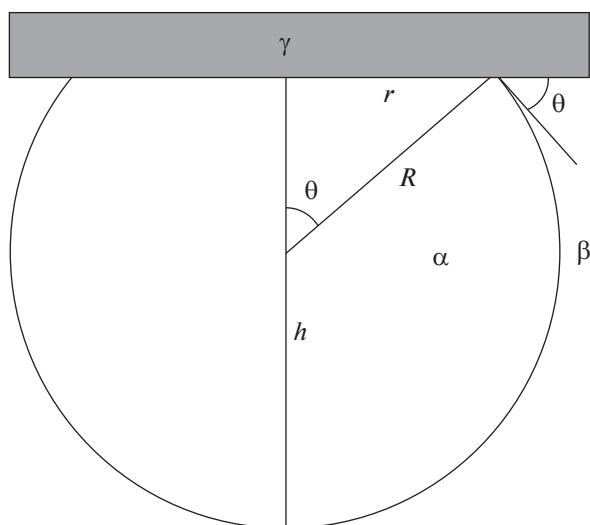


Рис. 1. Сидячий пузырек на твердой поверхности: h и R – высота и радиус пузырька, r – радиус его основания, θ – краевой угол. Обозначение фаз: α – газ, β – жидкость, γ – твердое тело.

лом не совершается никакой работы, а, значит, в изотермических условиях оно не дает вклада в изменение энергии системы.

ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Имея в виду, что упрощения, о которых говорилось выше, в будущем могут быть сняты, будем исходить из современных наиболее точных (пусть и сложных) соотношений, а уж потом вводить упрощения. На рис. 1 показан объект нашего рассмотрения – сидячий пузырек. Обозначим газовую фазу символом α , жидкую – символом β и твердую – символом γ (совпадает с обозначением поверхностного натяжения, но будет встречаться только в индексах). Межфазные поверхности будем обозначать двойными фазовыми символами. Краевой же угол θ относится к линии соприкосновения всех трех фаз. Этой линии приписывается линейное натяжение, которое, в полной аналогии с поверхностным натяжением, также обладает дуализмом (различием механического и термодинамического определений), если линия проходит по твердому телу. Мы будем адресоваться к термодинамическому линейному натяжению k .

На сегодняшний день обобщенное уравнение Юнга для равновесного краевого угла имеет вид [1, 15]

$$\cos\theta = \frac{k_s}{\gamma} (\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) + \frac{k_l}{\gamma} \left(\frac{k}{r} + \frac{\partial k}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где k_s – коэффициент поверхностной шероховатости (предполагается одинаковым для поверх-

ностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$), а k_l – коэффициент линейной шероховатости (с учетом не только неровности, но и мозаичности твердой поверхности); величина $\gamma (= \sigma^{\alpha\beta})$ относится к флюидной поверхности, а r – локальный радиус кривизны линии трехфазного контакта или основания пузырька (рис. 1). Заметим, что уравнение (1) имеет смысл лишь внутри интервала значений краевого угла $0 < \theta < \pi$ (случаи полного смачивания $\theta = 0$ или полного несмачивания $\theta = \pi$ требуют иного подхода).

В правой части уравнения (1) имеются два слагаемых. Первое представляет собой уравнение Юнга с поправкой на шероховатость твердой поверхности. Второе связано с учетом линейного натяжения и вносит вклад тем весомее, чем меньше радиус кривизны линии трехфазного контакта. Для макроскопического пузырька этим вкладом можно пренебречь, и тогда уравнение (1) принимает вид

$$\cos\theta = \frac{k_s}{\gamma} (\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) \quad (2)$$

или, в дифференциальной форме,

$$d\cos\theta = \frac{k_s}{\gamma} (d\sigma^{\alpha\gamma} - d\sigma^{\beta\gamma}) - \frac{k_s}{\gamma^2} (\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) d\gamma + \frac{\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}}{\gamma} dk_s. \quad (3)$$

Для гладких поверхностей $k_s = 1$, а вообще $k_s \geq 1$.

Дифференциалы поверхностных натяжений можно выразить через параметры состояния при помощи обобщенного уравнения адсорбции Гиббса [16]

$$d\sigma^{lm} = -\bar{s}^{lm} dT + (\hat{\gamma}^{lm} - \sigma^{lm} \hat{1}) : d\hat{e}^{lm} - \sum_i \Gamma_i^{lm} d\mu_i, \quad (4)$$

$(l \neq m; \quad l, m = \alpha, \beta, \gamma),$

где \bar{s} – избыток энтропии на единицу поверхности, T – температура, $\hat{\gamma}$ – тензор механического поверхностного натяжения, $\hat{1}$ – единичный тензор (символ Кронекера), \hat{e} – тензор поверхностной деформации (двоеточие означает бискалярное произведение тензоров), Γ_i и μ_i – адсорбция и химический потенциал компонента i во флюидных фазах, примыкающих к твердому телу. Индексы lm принимают значения $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$, что соответствует всем трем поверхностям в системе.

Одна из них флюидная, и для нее $\hat{\gamma}^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta} \hat{1}$, так что второе слагаемое в правой части (4) исчезает. Это приводит к классическому уравнению адсорбции Гиббса

$$d\sigma^{\alpha\beta} = d\gamma = -\bar{s}^{\alpha\beta} dT - \sum_i \Gamma_i^{\alpha\beta} d\mu_i. \quad (5)$$

Для твердых же поверхностей второе слагаемое элиминируется в том случае, если они не способны к деформации, т.е. $d\hat{e}^{lm} = 0$. Применяя эту модель, мы распространяем традиционную форму уравнения адсорбции Гиббса и на обе твердые поверхности:

$$d\sigma^{\alpha\gamma} = -\bar{s}^{\alpha\gamma}dT - \sum_i \Gamma_i^{\alpha\gamma}d\mu_i, \quad (6)$$

$$d\sigma^{\beta\gamma} = -\bar{s}^{\beta\gamma}dT - \sum_i \Gamma_i^{\beta\gamma}d\mu_i. \quad (7)$$

При формулировке уравнения адсорбции Гиббса всегда встает вопрос о выборе положения разделяющей поверхности. Для твердой поверхности это эквимолекулярная поверхность по отношению к веществу твердого тела, что для недеформируемого тела совпадает с его реальной физической поверхностью, т.е. граничной поверхностью твердого тела. В случае же жидкой поверхности, в подходе Гиббса разделяющая поверхность берется либо как эквимолекулярная поверхность в отношении основного компонента жидкости, например, растворителя (если поверхность плоская), либо как поверхность натяжения (если поверхность искривленная). Для последней действует уравнение Лапласа, но для произвольной разделяющей поверхности условие механического равновесия между двумя флюидными фазами записывается в виде

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R} + \frac{\partial\gamma}{\partial R}, \quad (8)$$

где R – радиус кривизны поверхности, а производная характеризует зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности (для поверхности натяжения $\partial\gamma/\partial R = 0$). Поскольку мы рассматриваем малый (и, значит, сферический), но макроскопический пузырек, разница двух указанных положений разделяющей поверхности мала. Можно, например, считать разделяющую поверхность эквимолекулярной, но пренебрегать последним слагаемым в (8), используя уравнение Лапласа в классической форме.

Подстановка (5)–(7) в (3) приводит к фундаментальному уравнению

$$d\cos\theta = \frac{k_s}{\gamma} \left(-\bar{s}^{\alpha\gamma} + \bar{s}^{\beta\gamma} + \frac{\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}}{\gamma} \bar{s}^{\alpha\beta} \right) dT - \frac{k_s}{\gamma} \sum_i \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}}{\gamma} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) d\mu_i + \frac{\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}}{\gamma} dk_s. \quad (9)$$

С использованием (2) уравнение (9) можно записать в виде

$$d\cos\theta = \frac{k_s}{\gamma} \left(-\bar{s}^{\alpha\gamma} + \bar{s}^{\beta\gamma} + \frac{\cos\theta}{k_s} \bar{s}^{\alpha\beta} \right) dT - \frac{k_s}{\gamma} \sum_i \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) d\mu_i + \frac{\cos\theta}{k_s} dk_s, \quad (10)$$

откуда следует, что характер зависимости краевого угла от параметров состояния зависит и от величины самого краевого угла. Уравнения (9) и (10) – термодинамические фундаментальные уравнения для краевого угла – показывают зависимость краевого угла от температуры и химических потенциалов компонентов системы (переменные большого канонического ансамбля), а также от шероховатости подложки. На практике по сравнению с химическими потенциалами более употребительными переменными являются давления флюидных фаз p^l и мольные доли их компонентов x_i^l . К ним можно перейти от химических потенциалов при помощи стандартных термодинамических соотношений

$$d\mu_i = -s_i^l dT + v_i^l dp^l + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial\mu_i}{\partial x_k^l} dx_k^l \quad (l = \alpha, \beta), \quad (11)$$

где s_i и v_i – парциальные молекулярные (молярные) энтропия и объем компонента i соответственно, индекс k пробегает значения от 1 до $n-1$, где n – число компонентов. Изменение состояния каждой из флюидных фаз в целом описывается уравнением Гиббса–Дюгема

$$V^l dp^l = -S^l dT + \sum_i N_i^l d\mu_i \quad (l = \alpha, \beta), \quad (12)$$

где V – объем, S – энтропия и N_i – число молекул (молей) компонента i .

Из уравнений (8)–(12) следует целая совокупность частных соотношений, которая и образует термодинамику краевого угла. Примеры таких соотношений приводятся ниже.

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ

Если температура и химические потенциалы всех компонентов закреплены, то состояние обеих флюидных фаз меняться уже не может, и остается только влияние шероховатости. Уравнение (10) в этом случае приводит к соотношению

$$\left(\frac{d\ln|\cos\theta|}{d\ln k_s} \right)_{T, \mu_i} = 1, \quad (13)$$

которое отображает линейную зависимость между абсолютным значением косинуса краевого угла и коэффициентом шероховатости. Если жидкость смачивает твердое тело (тогда $\theta < \pi/2$ и $\cos\theta > 0$), то шероховатость еще более улучшает смачиваемость, а если не смачивает (тогда $\theta > \pi/2$ и $\cos\theta < 0$), то с увеличением шероховатости сма-

чиваемость, наоборот, еще более ухудшается. Этот факт давным-давно известен, и задерживаться на нем не будем.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
КРАЕВОГО УГЛА

Этот вид зависимости наиболее сложен, поскольку в его формировании участвует не только флюидная, но и твердотельная часть системы. Ведь даже бездефектная решетка твердого тела с как угодно большим модулем упругости способна проводить тепло. Согласно уравнению (10), вид температурной зависимости краевого угла связан с внешними условиями, в которых находится исследуемая система. Предположим сначала, что давление и состав фазы β закреплены. Тогда из уравнения (11) имеем

$$d\mu_i = -s_i^\beta dT. \tag{14}$$

Подставив (14) в (10) и принимая, что в качестве разделяющей поверхности на границе $\alpha\beta$ используется эквимолекулярная поверхность в отношении компонента j (тогда $\Gamma_j^{\alpha\beta} = 0$), находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\cos\theta}{dT}\right)_{p^\beta, x_i^\beta} &= \frac{k_s}{\gamma} \left[-\bar{s}^{\alpha\gamma} + \bar{s}^{\beta\gamma} + \frac{\cos\theta}{k_s} \bar{s}^{\alpha\beta} + \right. \\ &+ \left. \left(\Gamma_j^{\alpha\gamma} - \Gamma_j^{\beta\gamma} \right) s_j^\beta + \right. \\ &+ \left. \sum_{i \neq j} \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) s_i^\beta \right] + \cos\theta \frac{d\ln k_s}{dT}. \end{aligned} \tag{15}$$

Последнее слагаемое в (15) отражает влияние температуры на шероховатость подложки. Когда температура невелика и речь идет лишь о тепловом расширении тела, то величина производной коэффициента шероховатости зависит от структуры тензора теплового расширения. Если тензор шаровой (т.е. коэффициент линейного теплового расширения не зависит от направления) и геометрия шероховатости остается подобной себе при изменении температуры, то производная обращается в нуль и последнее слагаемое в (15) исчезает. При достаточно высокой температуре, приводящей дефекты кристалла в движение, начинается сглаживание шероховатости, и производная $d\ln k_s/dT$ становится отрицательной. Тогда в случае смачивания ($\theta < \pi/2, \cos\theta > 0$) последнее слагаемое в (15) ослабляет, а в случае несмачивания ($\theta > \pi/2, \cos\theta < 0$) — усиливает температурную зависимость краевого угла.

Предположим теперь, что твердая поверхность гладкая ($k_s = 1$), а флюидная часть системы состоит из одного компонента (пусть это будет компонент j), т.е. фаза β — чистая жидкость (без примесей), а фаза α — ее пар. При этом уравнение (15) упрощается к виду

$$\begin{aligned} \gamma \left(\frac{d\cos\theta}{dT}\right)_{p^\beta} &= -\bar{s}^{\alpha\gamma} + \bar{s}^{\beta\gamma} + \bar{s}^{\alpha\beta} \cos\theta + \\ &+ \left(\Gamma_j^{\alpha\gamma} - \Gamma_j^{\beta\gamma} \right) s_j^\beta. \end{aligned} \tag{16}$$

Соотношение (16) относится к неустойчивому равновесию пузырька пара с перегретой жидкостью в процессе кавитации (нуклеации пара в жидкости). Известно, что гетерогенный механизм нуклеации энергетически более выгоден, чем гомогенный [17]. Поэтому пузырьки с большей вероятностью возникают на стенках сосуда, в котором находится жидкость. Это наблюдается в эксперименте. Теория кавитации имеет свою долгую историю, и, по мере ее развития, все больше внимания уделялось влиянию краевого угла пузырька на процесс нуклеации [18–26].

Хотя соотношение (16) значительно проще, чем (15), оно остается весьма сложным. Ведь пять избыточных величин в правой части (16) являются составными характеристиками. Особенно это касается энтропии. Например, полная избыточная энтропия $\bar{s}^{\alpha\gamma}$ разбивается на избыток $\bar{s}^{\alpha\gamma(\alpha)}$ со стороны фазы α и избыток $\bar{s}^{\alpha\gamma(\gamma)}$ со стороны фазы γ :

$$\bar{s}^{\alpha\gamma} = \bar{s}^{\alpha\gamma(\alpha)} + \bar{s}^{\alpha\gamma(\gamma)}, \tag{17}$$

$$\bar{s}^{\alpha\gamma(\alpha)} \equiv \int_{-\infty}^{z_0} (s_v - s_v^\alpha) dz, \tag{18}$$

$$\bar{s}^{\alpha\gamma(\gamma)} \equiv \int_{z_0}^{\infty} (s_v - s_v^\gamma) dz, \tag{19}$$

где $s_v = s_v(z)$ — локальная плотность энтропии внутри межфазной поверхности, s_v^α и s_v^γ — ее постоянные значения в фазах α (газ) и γ (твердое тело), z — декартова координата по нормали к поверхности (ось z направлена внутрь фазы γ) и z_0 — координата разделяющей поверхности (рис. 2).

Аналогично для избыточной энтропии $\bar{s}^{\beta\gamma}$ на границе $\beta\gamma$ имеем

$$\bar{s}^{\beta\gamma} = \bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} + \bar{s}^{\beta\gamma(\gamma)}, \tag{20}$$

$$\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} \equiv \int_{-\infty}^{z_0} (s_v - s_v^\beta) dz, \tag{21}$$

$$\bar{s}^{\beta\gamma(\gamma)} \equiv \int_{z_0}^{\infty} (s_v - s_v^\gamma) dz. \tag{22}$$

В нашем случае разделяющая поверхность совпадает с граничной поверхностью твердого тела, а потому интегрирование в (19) и (22) проводится только по твердотельной области. При этом в случае (22) твердое тело находится в контакте с жидкой фазой β , а в случае (19) — со смачивающей

пленкой той же жидкости. Любая пленка характеризуется расклинивающим давлением Π , которое в нашем случае совпадает с лапласовой разностью давлений (8)

$$\Pi \equiv p^\alpha - p^\beta. \quad (23)$$

Ввиду того, что мы рассматриваем хоть и малый, но макроскопический пузырек, величина R в (8) достаточно велика, а расклинивающее давление достаточно мало. Но тогда толщина смачивающей пленки H (рис. 2) достаточно велика, чтобы считать слагаемые (19) и (22) близкими друг другу. Поскольку в (16) стоит их разность, они фактически взаимно уничтожаются. Таким образом, мы приходим к выводу, что при анализе соотношения (16) достаточно ограничиться рассмотрением только флюидной части системы.

Локальная плотность энтропии s_v связана с молекулярной энтропией s_j и концентрацией $c_j \equiv N_j/V$ компонента j соотношением

$$s_v = s_j c_j. \quad (24)$$

Известно, что для пара молекулярная энтропия в разы больше, чем для жидкости. Однако вдали от критической точки концентрация (плотность) вещества в паре на порядки меньше, чем в жидкости. А потому из двух величин под знаком интеграла в (18) малой оказывается все-таки s_v^α . Прежде, чем пренебречь ею, мы должны отметить, что интегрирование фактически проводится по области смачивающей пленки. Учитывая также (24), получим

$$\int_{-\infty}^{z_0} (s_v - s_v^\alpha) dz \approx \int_{z_0-H}^{z_0} s_j c_j dz = \langle s_j \rangle \int_{z_0-H}^{z_0} c_j dz \approx \langle s_j \rangle \Gamma_j^{\alpha\gamma}, \quad (25)$$

где $\langle s_j \rangle$ вынесено из-под знака интеграла по теореме о среднем. Это некоторое значение молекулярной энтропии внутри интервала $z_0 - H < z < z_0$, где находится смачивающая пленка. Последнее приближенное равенство в (25) связано с тем, что при вычислении адсорбции из пара плотностью последнего можно пренебречь, и тогда адсорбция практически равна реальному количеству вещества пленки на единицу поверхности. С учетом минуса перед $\bar{s}^{\alpha\gamma}$ и последнего слагаемого в (16) мы можем теперь записать

$$-\int_{-\infty}^{z_0} (s_v - s_v^\alpha) dz + \Gamma_j^{\alpha\gamma} s_j^\beta \approx \Gamma_j^{\alpha\gamma} (s_j^\beta - \langle s_j \rangle) \quad (26)$$

и признать всю эту величину малой из-за того, что, относясь к смачивающей пленке, энтропия

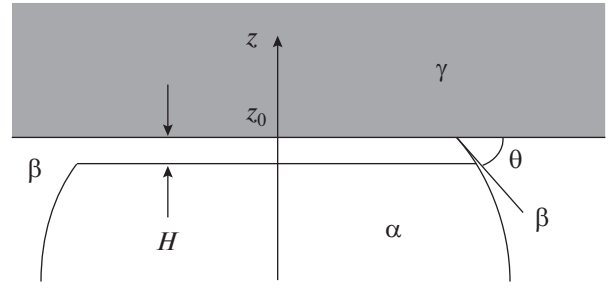


Рис. 2. Смачивающая пленка толщиной H на границе пузырька с твердым телом: z – декартова координата по нормали к твердой поверхности, z_0 – координата разделяющей поверхности.

$\langle s_j \rangle$ весьма близка к энтропии жидкой фазы s_j^β . Мы также можем пренебречь и второй частью $-\Gamma_j^{\beta\gamma} s_j^\beta$ последнего слагаемого в (16) по той причине, что, ввиду малой сжимаемости жидкости, адсорбция $\Gamma_j^{\beta\gamma}$ близка к нулю.

С учетом всего сказанного после подстановки (17) и (20) в (16) находим

$$\gamma \left(\frac{d \cos \theta}{dT} \right)_{p^\beta} \approx \bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} + \bar{s}^{\alpha\beta} \cos \theta, \quad (27)$$

где $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)}$ дается выражением (21). Оба слагаемых правой части (27) зависят от силы притяжения вещества флюидной части системы твердым телом. Если это притяжение такое же, как взаимное притяжение молекул j внутри фазы β , то $\cos \theta = 0$, $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} = 0$ (избыток энтропии отсутствует), и соотношении (27) приводит к выводу о слабой зависимости краевого угла от температуры. Если же преобладает притяжение твердого тела, то $\cos \theta > 0$ и $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} < 0$ (энтропия жидкости понижается у поверхности твердого тела). Наконец, при преобладании молекулярного притяжения внутри жидкости имеем $\cos \theta < 0$ и $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)} < 0$. Каков будет общий результат в (27) в двух последних случаях зависит от величины $\bar{s}^{\alpha\beta}$, но она остается “вещью в себе”. Все же некоторые общие соображения можно высказать и здесь. По аналогии с (17) и (20) полная (двусторонняя) избыточная энтропия на границе жидкости и пара состоит из двух односторонних избытков, которые всегда имеют разные знаки и, следовательно, частично компенсируют друг друга. Кроме того, полная избыточная энтропия относится к эквимолекулярной разделяющей поверхности, на которой односторонние избытки вещества полностью компенсируют друг друга. Может ли избыточная энтропия быть велика на такой поверхности? К тому же в (27) она умножается на $\cos \theta$ – величину меньше единицы

по абсолютной величине. Первое же слагаемое в правой части (27) представляет собой некомпенсированную одностороннюю избыточную энтропию жидкости у поверхности твердого тела (ее визави компенсируется другим членом). Поэтому не такой уж грех допустить, что по абсолютной величине $\bar{s}^{\beta\gamma(\beta)}$ превосходит второе слагаемое. Тогда из (27) следует однозначный вывод: в случае смачивания краевой угол растёт, а в случае несмачивания падает с температурой. Подчеркнем, что, в отличие от предыдущих наших рассуждений, здесь речь идет не о приближении, а о допущении, которое, конечно же, нуждается в проверке.

Лучше всего была бы экспериментальная проверка. Большой материал по температурной зависимости “равновесного” краевого угла был набран в 20-ом веке (см., например, обзор [27]); ныне больше внимания уделяется динамическим краевым углам и компьютерному моделированию. Однако проведенные измерения относились, в основном, к наступающему краевому углу, что соответствует капле, а не пузырьку. В опытах с открытыми каплями полное равновесие между паром и смачивающей пленкой обычно не достигается, тогда как в случае пузырька оно гарантируется. Очевидно, создание базы данных для краевых углов пузырьков ждет своей реализации.

Выше мы рассмотрели случай однокомпонентной системы, когда пузырек состоит из пара жидкости. Очевидно, однако, что проведенный анализ приложим и к случаю пузырька нерастворимого газа. Это может быть, например, пузырек гелия в воде или, в пренебрежении растворимостью компонентов воздуха в жидкости, пузырек воздуха.

ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА ПУЗЫРЬКА ОТ ДАВЛЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Далее мы будем анализировать только изотермические зависимости. При этом постулируется недеформируемость твердого тела, а потому не только первое, но и последнее слагаемое в правой части (10) исчезает. В результате уравнение (10) принимает вид

$$d\cos\theta = -\frac{k_s}{\gamma} \sum_i \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) d\mu_i. \quad (28)$$

Обращаясь теперь к соотношению (11) при закрепленной температуре и относя его к фазе β (считая, что в ней присутствуют все компоненты флюидной части системы) запишем

$$d\mu_i = v_i^\beta dp^\beta + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k^\beta} dx_k^\beta. \quad (29)$$

Подстановка (29) в (28) дает

$$d\cos\theta = -\frac{k_s}{\gamma} \sum_i \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) v_i dp^\beta - \frac{k_s}{\gamma} \sum_{i,k} \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k^\beta} dx_k^\beta, \quad (30)$$

где суммирование по i проводится от 1 до n , а суммирование по k – от 1 до $n-1$. Отсюда, если температура и состав фазы β закреплены, зависимость косинуса краевого угла от давления в этой фазе дается соотношением

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dp^\beta} \right)_{T, x_i^\beta} = -\frac{k_s}{\gamma} \sum_i \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) v_i. \quad (31)$$

Заметим, что, ввиду малой концентрации легкого компонента в паре, его адсорбция $\Gamma_i^{\alpha\gamma}$ на поверхности твердого тела фактически равна его реальному количеству в смачивающей (адсорбционной) пленке. Будем считать, что к пленке применимо соотношение термодинамики растворов

$$V = \sum_i N_i v_i. \quad (32)$$

Поскольку адсорбция относится к единице площади поверхности, то и объем после суммирования будет относиться к единице площади, а это не что иное, как толщина пленки H (рис. 2):

$$H = \sum_i \Gamma_i^{\alpha\gamma} v_i. \quad (33)$$

Подстановка (33) в (31) дает

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dp^\beta} \right)_{T, x_i^\beta} = -\frac{k_s}{\gamma} H + \frac{k_s}{\gamma} \sum_i \left(\Gamma_i^{\beta\gamma} + \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) v_i. \quad (34)$$

Здесь уместно вспомнить, что в качестве разделяющей поверхности на границе $\alpha\beta$ мы выбрали эквимолекулярную поверхность в отношении компонента j , удовлетворяющую условию $\Gamma_j^{\alpha\beta} = 0$ (в роли компонента j обычно выступает растворитель, а если их несколько – любой из них). С учетом этого обстоятельства соотношение (34) преобразуется к виду

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dp^\beta} \right)_{T, x_i^\beta} = -\frac{k_s}{\gamma} (H - \Gamma_j^{\beta\gamma} v_j) + \frac{k_s}{\gamma} \sum_{i \neq j} \left(\Gamma_i^{\beta\gamma} + \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) v_i. \quad (35)$$

Уравнение (35) и есть искомое соотношение, описывающее зависимость краевого угла пузырька от давления в жидкости. Второе слагаемое в правой части (35) относится к растворенным веществам. Эту совокупность компонентов системы можно разделить на две группы: поверхностно-активные компоненты, снижающие поверхностное натяжение, и поверхностно-инактивные

компоненты, которые, наоборот, повышают поверхностное натяжение. Согласно уравнению адсорбции Гиббса адсорбция первых положительна, а вторых отрицательна, и в этом различии есть резкая асимметрия. Дело в том, что адсорбция — избыточная величина по отношению к объему раствора. Если вещество положительно адсорбируется, то его адсорбция может быть велика даже при малой концентрации в объеме раствора, ибо ничто не мешает прибавлению вещества у поверхности. В случае же отрицательной адсорбции речь идет об отнимании, и здесь есть жесткий критерий: нельзя понижать концентрацию у поверхности ниже нуля. Поэтому, если в фазе β есть поверхностно-инактивный компонент и его концентрация мала, то и его отрицательная адсорбция будет малой по абсолютной величине. Принимая эти соображения, мы можем исключить из суммы в правой части (35) все поверхностно-инактивные компоненты малой концентрации. Если речь идет о воде, то это, в первую очередь, малые добавки солей. С растворенным воздухом сложнее. Главные компоненты воздуха — азот, кислород и углекислый газ — нельзя считать поверхностно-инактивными, но их поверхностная активность (а, значит, и адсорбция) весьма невелика. По этой причине можно пренебречь наличием в воде компонентов воздуха, равновесные концентрации которых (растворимости), как известно, очень малы при обычных условиях.

Если при растворителе j в число растворенных веществ в фазе β входят лишь малые примеси поверхностно-инактивных (или слабо поверхностно-активных) компонентов, то второе слагаемое в правой части (35) можно опустить, и мы приходим к соотношению

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dp^\beta}\right)_{T,x^\beta} = -\frac{k_s}{\gamma}(H - \Gamma_j^{\beta\gamma}v_j). \quad (36)$$

В том случае, когда все растворенные вещества поверхностно-инактивны, роль поверхностно-активного компонента играет растворитель, а потому $\Gamma_j^{\beta\gamma} > 0$. Произведение же $\Gamma_j^{\beta\gamma}v_j$ представляет собой некую длину, которая вычитается из толщины смачивающей пленки H . Если поверхностно-инактивные компоненты в пленку не входят, то $H = \Gamma_j^{\alpha\gamma}v_j$ и, поскольку $\Gamma_j^{\alpha\gamma} > \Gamma_j^{\beta\gamma}$, указанная длина меньше H . Тогда из (36) однозначно следует, что с повышением давления в жидкости косинус краевого угла уменьшается и, значит, сам краевой угол пузырька увеличивается. Экспериментально данная закономерность реализуется (как для острых, так и тупых углов) при фиксированном положении линии трехфазного контакта (при постоянстве r на рис. 1) [7, 8].

При наличии только одного компонента во флюидной части системы (когда пузырек состоит

из пара компонента j) адсорбция $\Gamma_j^{\beta\gamma}$ становится автоадсорбцией жидкости, обусловленной ее сжимаемостью. Вдали от критической точки сжимаемость мала, и величиной $\Gamma_j^{\beta\gamma}$ в (36) можно пренебречь, что приводит к выражению

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dp^\beta}\right)_T = -\frac{k_s H}{\gamma}. \quad (37)$$

Его можно также рассматривать как приближенную форму соотношения (36). Все величины, стоящие в выражении (37), доступны экспериментальному определению. Но и само выражение (37) можно использовать для нахождения одной из стоящих в нем величин по значениям других.

ЗАВИСИМОСТЬ КРАЕВОГО УГЛА ПУЗЫРЬКА ОТ СОСТАВА ЖИДКОСТИ

При закреплении температуры и давления в фазе β уравнение (30) упрощается к виду

$$d\cos\theta = -\frac{k_s}{\gamma} \sum_{i,k} \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k^\beta} dx_k^\beta, \quad (38)$$

где, напомним, суммирование по i осуществляется по всем компонентам, а по k — по всем независимым мольным долям (число которых на единицу меньше, чем число компонентов). Условимся начинать нумерацию компонентов с растворенных веществ и выделим в правой части (38) слагаемое, относящееся к растворителю j (теперь $j = n$). Вспомогая также, что $\Gamma_j^{\alpha\beta} = 0$ согласно выбору положения разделяющей поверхности, запишем (38) как

$$d\cos\theta = -\frac{k_s}{\gamma} (\Gamma_j^{\alpha\gamma} - \Gamma_j^{\beta\gamma}) \sum_k \frac{\partial \mu_j}{\partial x_k^\beta} dx_k^\beta - \frac{k_s}{\gamma} \sum_{i,k} \left(\Gamma_i^{\alpha\gamma} - \Gamma_i^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_i^{\alpha\beta} \right) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k^\beta} dx_k^\beta, \quad (39)$$

где суммирование по i и k производится теперь по всем растворенным веществам. Уравнение (39) и есть искомое термодинамическое соотношение, описывающее зависимость краевого угла пузырька от состава жидкости.

В простейшем случае, когда имеется только одно растворенное вещество, соотношение (39) принимает форму

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dx_1^\beta}\right)_{T,p^\beta} = -\frac{k_s}{\gamma} (\Gamma_2^{\alpha\gamma} - \Gamma_2^{\beta\gamma}) \frac{d\mu_2}{dx_1^\beta} - \frac{k_s}{\gamma} \left(\Gamma_1^{\alpha\gamma} - \Gamma_1^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s} \Gamma_1^{\alpha\beta} \right) \frac{d\mu_1}{dx_1^\beta}, \quad (40)$$

где индекс 1 относится к растворенному веществу, а индекс 2 — к растворителю. В соответствии с уравнением Гиббса—Дюгема (12) в изотермо-

изобарических условиях дифференциалы химических потенциалов связаны соотношением

$$d\mu_2 = -\frac{x_1^\beta}{1-x_1^\beta}d\mu_1, \quad (41)$$

что превращает (40) в

$$\left(\frac{d\cos\theta}{dx_1^\beta}\right)_{T,p^\beta} = -\frac{k_s}{\gamma}\left[\Gamma_1^{\alpha\gamma} - \Gamma_1^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s}\Gamma_1^{\alpha\beta} - \frac{x_1^\beta}{1-x_1^\beta}(\Gamma_2^{\alpha\gamma} - \Gamma_2^{\beta\gamma})\right]\frac{d\mu_1}{dx_1^\beta}. \quad (42)$$

Поскольку производная в правой части (42) положительна по условиям устойчивости, из соотношения (42) вытекает правило

$$\left(\frac{d\theta}{dx_1^\beta}\right)_{T,p^\beta} > 0, \text{ если } \Gamma_1^{\alpha\gamma} - \Gamma_1^{\beta\gamma} - \frac{\cos\theta}{k_s}\Gamma_1^{\alpha\beta} - \frac{x_1^\beta}{1-x_1^\beta}(\Gamma_2^{\alpha\gamma} - \Gamma_2^{\beta\gamma}) > 0. \quad (43)$$

Знак выражения в правом неравенстве (43) зависит от соотношения величин пяти адсорбций, которые определяются природой вещества всех трех фаз, включая твердое тело. С этим же связаны содержание растворенного вещества в объемных фазах и величина краевого угла. Вариантов и комбинаций здесь множество. Например, если речь идет о настоящих поверхностно-активных веществах (ПАВ), то для них характерны большая адсорбция и малая концентрация в объеме раствора. Тогда $x_1^\beta \ll 1 - x_1^\beta$, и, поскольку в последнем слагаемом (43) фигурируют адсорбции не ПАВ, а растворителя, это слагаемое можно отбросить. Крупные молекулы ПАВ малолетучи и практически отсутствуют в газовой фазе пузырька, а потому и адсорбцией $\Gamma_1^{\alpha\gamma}$ можно пренебречь. Если твердое тело (фаза γ) неполярно (скажем, это тефлон или парафин), а жидкость полярна (как, например, вода), то адсорбционные монослои ПАВ на поверхностях $\alpha\beta$ и $\beta\gamma$ одинаковы по ориентации молекул, и адсорбции $\Gamma_1^{\alpha\beta}$ и $\Gamma_1^{\beta\gamma}$ близки друг другу. Однако первая имеет при себе множитель $\cos\theta/k_s$, где всегда $|\cos\theta| < 1$ и $k_s > 1$, так что типично адсорбция $\Gamma_1^{\beta\gamma}$ становится доминирующей величиной в (43). Сама она положительна, но стоит со знаком минус, и, следовательно, все правое выражение в (43) становится отрицательным. Тогда по правилу (43) становится отрицательной и производная $d\theta/dx_1^\beta$: с увеличением содержания ПАВ в растворе краевого угол уменьшается. Можно сказать, что в данном случае под влиянием ПАВ происходит процесс лиофилизации лиофобной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенное изложение термодинамики краевого угла можно назвать рамочным, ибо установлены только общие и главные соотношения, многое остается за кадром. Некоторые конкретные результаты были приведены лишь в качестве примеров. Во избежание подобия схоластики, более подробное рассмотрение и анализ частных случаев лучше проводить в связи с экспериментальными данными, и мы оставляем это на будущее. Нужно отметить, что здесь мы касались только равновесной термодинамики, тогда как теория таких важных явлений с участием пузырьков как кавитация или флотация требует более широкого подхода. При использовании неравновесной термодинамики систем при наличии потоков (прежде всего, теплового потока от твердой поверхности, на которой сидит пузырек) требуется знание динамического краевого угла. Наука успешно развивается в этом направлении [18–26], но и равновесная термодинамика сохраняет свое значение. Во-первых, это краеугольный камень, на который опирается дальнейшее развитие теории. Во-вторых, даже в динамических условиях некоторые вопросы разрешаются с помощью равновесной термодинамики [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 23. P. 173.
2. Rusanov A.I. // Surf. Sci. Rep. 2005. V. 58. P. 111.
3. Rusanov A.I. // Colloids Surf. 2014. V. 443. P. 363.
4. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanyenko D.V. // Colloids Surf. 2004. V. 250. P. 263.
5. Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K. // Interfacial Phenomena Heat Transfer. 2017. V. 5. P. 113.
6. Татьянаенко Д.В., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 517.
7. Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д. // Докл. АН СССР. 2019. Т. 202. С. 304.
8. Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 507.
9. Frumkin A.N. // Acta Physicochim. URSS. 1938. V. 9. P. 313.
10. Derjaguin B.V. // Acta Physicochim. URSS. 1940. V. 12. P. 181.
11. Чураев Н.В., Соболев В.Д. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 888.
12. Churaev N.V., Sobolev V.D. // Adv. Colloid Interface Science. 1995. V. 61. P. 1.
13. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 767.
14. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 75.
15. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. С. 815.
16. Rusanov A.I. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 330.
17. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B. // Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 65. P. 71.

18. *Eddington R.I., Kenning D.B.R.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 1979. V. 22. P. 1231.
19. *Chigarev N.B., Chigareva T.S.* // J. Eng. Phys. 1986. V. 50. P. 398.
20. *Lubetkin S.D., Akhtar M.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 180. P. 43.
21. *Abarajith H.S., Dhir V.K.* // Amer. Soc. Mech. Eng., Heat Transfer Div. 2002. V. 372. P. 467.
22. *Mukherjee A., Kandlikar S.G.* // Amer. Soc. Mech. Eng., Heat Transfer Div. 2004. V. 375. P. 555.
23. *Phan H.T., Caney N., Marty P., Colasson S., Gavillet J.* // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2010. V. 37. P. 964.
24. *Nikolayev V.S., Janeček V.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. V. 55. P. 7352.
25. *Ardron K.H., Giustini G., Walker S.P.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 114. P. 1274.
26. *Gheitaghy A.M., Saffari H., Arshadi S.S., Tabatabaei S.S.* // Heat Transfer Res. 2018. V. 49. P. 423.
27. *Neumann A.W.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1974. V. 4. P. 105.