

РОМАНКЕВИЧ О.В.<sup>1</sup>, ГАРАНИНА О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Николаевский национальный университет  
им. В.А. Сухомлинского

<sup>2</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

*Использование величины поверхностного натяжения в качестве меры поверхностной свободной энергии не является обоснованным. Модель межфазного слоя конечной толщины позволяет рассчитывать величину относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании  $\Delta G_{rel}$ .*

**Ключевые слова:** межфазный слой, поверхностное натяжение, свободная энергия поверхности, краевой угол смачивания.

### **SURFACE TENSION AND SURFACE FREE ENERGY**

ROMANKEVICH O.V.<sup>1</sup>, GARANINA O.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mykolaiv National University after V.O.Sukhomlynsky

<sup>2</sup> Kyiv National University of Technologies and Design

*Using of the surface-tension values as a means of the surface free energy is not justified. Characteristic of relative change of free energy of interfacial layer in wetting expressed through the new value  $\Delta G_{rel}$  is making possible an estimated change of thermodynamics properties of surface.*

**Keywords:** surface tension, interfacial layer, surface free energy, contact angle.

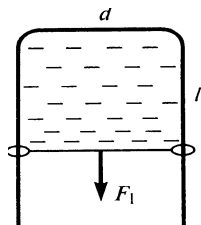
Состав и структура межфазного нанослоя на поверхности вещества влияют на свойства поверхности, в частности, на смачивание и адгезию. Актуальность исследований смачивания текстильных материалов сохраняется десятилетиями, например, например, [1-5]. При переходе к наночастицам вклад межфазного слоя в термодинамические свойства систем существенно возрастает. Изменение свободной энергии при образовании единицы площади поверхности раздела фаз часто описывается с помощью величины поверхностного натяжения  $\sigma$ , например, [6]. Общепринятым является расчет внутренней энергии межфазной области по зависимости  $\sigma$  от температуры, например, [7]. Особое внимание поверхностному натяжению обусловлено тем, что  $\sigma$  для жидкостей - величина, измеряемая в эксперименте. Однако, некоторые авторы [8] считают, что необходимо различать поверхностное натяжение и поверхностную энергию, так как поверхностное натяжение является

вектором, действующим перпендикулярно к линии на поверхности, а свободная энергия поверхности является скаляром, ненаправленным свойством площади поверхности.

Цель работы: провести анализ обоснованности использования величины поверхностного натяжения в качестве эквивалента свободной поверхностной энергии единицы площади межфазного слоя.

$\sigma$  определяется как удельная свободная поверхностная энергия [6], как работа обратимого изотермического процесса образования единицы площади поверхности раздела фаз, при условии, что термодинамические параметры состояния (температура, давление, химические потенциалы компонентов) не изменяются [9]. Однако, изменение свободной энергии не зависит от пути процесса, в то время величина осуществляемой работы зависит от пути процесса [10] и величина  $\sigma$  в общем случае не может определяться как удельная свободная поверхностная энергия.

Широко используется модель образования межфазной поверхности в виде растягиваемой пленки (по умолчанию температура, давление, состав, химические потенциалы компонентов принимаются неизменными) [6-9,11,12]. Работа растяжения пленки (рис.1) принимается равной изменению свободной энергии, как следствие, величина поверхностного натяжения жидкости отождествляется с изменением свободной энергии при образовании единицы площади в этом процессе. Эта модель не соответствует реальному процессу, в принципе. Межфазная область при образовании новой фазы (например, гомогенного зародыша), при диспергировании в двухфазной системе не растягивается, а создается с участием молекул (атомов) контактирующих фаз. При этом неизбежно изменение состава, всех экстенсивных термодинамических характеристик, в частности, энтропии, что особенно существенно для наносистем, где значительная часть вещества диспергированной фазы находится в межфазной области. Можно провести аналогию между растяжением пленки (рис. 1) и перемещением поршня под давлением

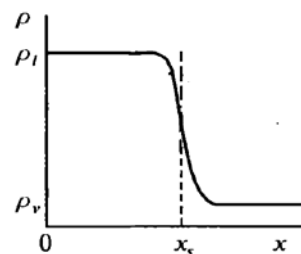


**Рис. 1** Схема опыта А. Дюпре (цитируется по [6])

Важными для смачивания являются межфазные слои, описание которых в подходе Гиббса основано на замене реального межфазного слоя гипотетической разделяющей поверхностью, не имеющей толщины. Уравнение для разделяющей поверхности содержит реальное поверхностное натяжение  $\sigma$  и избыточные величины [13, с.301]:

газа при постоянном давлении, температуре и составе газа. Если верить термодинамическому анализу Роулинсона с соавторами [9, с. 44], то величина давления в объемной фазе в этих условиях может быть мерой свободной энергии единицы объема газа, аналогично поверхностному натяжению для межфазной области (в процессе без изменения энтропии). На рис.2 приведен профиль плотности в межфазной области в системе жидкость/пар. Изменение состава по толщине межфазной области обуславливает изменение термодинамической вероятности и, как следствие, энтропии в соответствии с уравнением Больцмана  $S = k \ln W$ ,  $k$  - константа Больцмана,  $W$  - термодинамическая вероятность. Можно ожидать различную величину вклада энтропии при 273K для смесей полимеров, для межфазной границы металл – воздух, но он существует, в принципе.

Очевидно, что безэнтропийная термодинамика межфазных процессов не может быть использована для реальных систем и поверхностное натяжение не является в общем случае эквивалентом удельной свободной поверхностной энергии.



**Рис. 2** Распределение плотности в окрестности поверхности раздела жидкость/пар ( $x_s$ ).  $\rho_l$  - плотность жидкости,  $\rho_v$  - плотность пара [12].

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si} n_{si} + \sigma A \quad (1)$$

где  $U_s$ ,  $S_s$ ,  $n_{si}$ ,  $\mu_{si}$  и  $A$  - избыточные внутренняя энергия, энтропия, число молей, химический потенциал  $i$ -того компонента и площадь разделяющей поверхности, соответственно,  $T$  - температура.  $\sigma$  для жидкостей - величина, измеряемая в эксперименте, а остальные слагаемые в правой части уравнения (1) являются разницей между свойствами реальной

системы и «свойствами» модели Гиббса, их использование в одном уравнении с реальной величиной  $\sigma$  неправомерно.

В частности, в отличие от экспериментально измеряемой величины поверхностного натяжения, как величины, так и знаки избыточного числа молей  $n_{si}$  зависят не только от состава, но и от места размещения разделяющей поверхности [14].

Использование величины поверхностного натяжения во всех случаях, как величины свободной энергии единицы площади поверхности, в ряде работ подвергается сомнению. В работе [15, с.19] анализ уравнения:

$$F_s = \sum \mu_{si} n_{si} + \sigma A \quad (2)$$

где  $F_s$  - свободная энергия Гельмгольца разделяющей поверхности, привел к выводу, что реальное поверхностное натяжение становится равным свободной энергии Гельмгольца (единицы площади разделяющей поверхности) только в однокомпонентной системе при  $n_s = 0$ . Однако, при отсутствии «избыточного» вещества на разделяющей поверхности неизбежно отсутствуют характерные для него экстенсивные величины избыточных свободной и внутренней энергии, энтропии, как следствие,  $F_s = 0$  (не учитывается в [15, с.19]). Уравнение (1) для плоской разделяющей поверхности может быть представлено для однокомпонентной системы с использованием интенсивных величин [16]:

$$\begin{aligned} n_s u_s &= T n_s s_s + \sigma A + n_s \mu_s \\ \sigma &= n_s (-\mu_s - T s_s + u_s) / A \end{aligned} \quad (3)$$

где  $u_{si} = \partial U_s / \partial n_{si}$  и  $s_{si} = \partial S_s / \partial n_{si}$  - избыточные парциальные мольные величин внутренней энергии и энтропии. Для эквимолекулярной разделяющей поверхности при  $n_s = 0$  все экстенсивные избыточные термодинамические величины, зависящие от количества вещества на разделяющей поверхности, равны нулю. Из уравнения (3) следует, что в таком случае  $\sigma = 0$  [16]. Величина  $\sigma$  в модели Гиббса зависит от положения плоской разделяющей

поверхности и экспериментальные величины  $\sigma$  не могут использоваться в уравнении (1) и в уравнениях для изменения свободной энергии при смачивании или адгезии. Уместно отметить, что при анализе термодинамики образования зародышей в однокомпонентных (и не только) системах используется представление межфазной поверхности в виде эквимолекулярной разделяющей поверхности с  $F_s = \sigma A$  [17,18].

Величины плотности энергии когезии широко используются ввиду существования корреляции ряда свойств вещества с величиной энергии когезии [19-21]. Энергия когезии жидкости  $E_{cog}$  определяется как энергия, необходимая для разрушения всех межмолекулярных контактов в моле жидкости. Эта величина связана с изменением энтальпии при испарении моля жидкости [3]  $E_{cog} = \Delta H_{vap} - RT$ . Плотность энергии когезии определяется при 298 К, как  $e_{cog} = E_{cog} / V_M$ , параметр растворимости  $\delta = (E_{cog} / V_M)^{1/2} = e_{cog}^{1/2}$

Подобный подход используется для оценки изменения энтальпии при образовании растворов полимеров. При анализе термодинамики растворения полимеров учитывается, что величина плотности энергии когезии зависит от изменения энтальпии при испарении жидкости. Для расчета изменения свободной энергии Гиббса при растворении полимера проводится дополнительный учет изменения энтропии при растворении [22,23], причем вклад энтропийных эффектов в ряде случаев является определяющим.

Известны эмпирические уравнения, связывающие величину поверхностного натяжения с плотностью энергии когезии [19-21]. Существование подобной связи отражает причину появления поверхностного натяжения: различие в межмолекулярном взаимодействии в объёме и в поверхностном межфазном слое вещества. Одно из уравнений приведено Аскадским [21]:  $\gamma = const \cdot \delta^2$ , независимо от вида эмпирического уравнения ясно, что поверхностное натяжение связано с внутренней энергией и необходимо

учитывать вклад энтропии, чтобы перейти к поверхностной свободной энергии жидкости. Методы оценки величины поверхностного натяжения на основе характера межмолекулярного взаимодействия в межфазном слое рассмотрены в обзоре [24]. Как и при расчетах параметра растворимости используется аддитивность вкладов различных видов межмолекулярного взаимодействия. В итоге, только составляющие внутренней энергии используются для расчета свободной энергии поверхности. Girifalco и Good [25] использовали соотношение Берто для констант притяжения между подобными молекулами  $A_{aa}$  и  $A_{bb}$  (связано с межмолекулярным взаимодействием):  $A_{ab} / (A_{aa}A_{bb})^{1/2} = 1$  в качестве соотношения, для изменения свободной энергии при взаимодействии молекул  $A_{aa}$  и  $A_{bb}$ :  $-\Delta F_{ab}^0 / (\Delta F_a^0 \Delta F_b^0)^{1/2} = \Phi$ . В дальнейшем, принимая поверхностное натяжение в качестве меры свободной энергии поверхности, получили выражение:  $\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b - 2\Phi(\sigma_a \sigma_b)^{1/2}$ .

Этот подход означает, что принимается во внимание только изменение внутренней энергии и термодинамические соотношения, базирующиеся на этом подходе, являются термодинамикой без энтропии, а величина  $\sigma$  не отражает величину свободной энергии поверхности. Для гибкоцепных полимеров взаимодействие макромолекул с поверхностью сопровождается изменением конформаций макромолекул [26, 27] и, как следствие, существенным вкладом изменения энтропии в изменение свободной энергии при образовании межфазной границы. Таким образом, использование величины поверхностного натяжения в качестве меры поверхностной свободной энергии является неправомерным и необходимо рассматривать изменение величины свободной энергии при образовании новой поверхности.

В наносистемах доля вещества в межфазном слое существенна, например, в полимерных системах толщина межфазного слоя может достигать десятков (и более)

нанометров [26,27]. В межфазном слое возможно химическое взаимодействие компонентов, например, [28-31], как следствие, термодинамика поверхности, основанная на разделяющей поверхности, не имеющей толщины, ограничена по возможности описания поверхностных явлений. В модели Гуггенгейма реальный межфазный слой с переменными по толщине свойствами заменен условной (эффективной) фазой, которая является слоем конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами, причем свойства системы, в целом, не изменяются. Свободная энергия «фазы» Гуггенгейма [32,33]:

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma + PV^\sigma - \sigma^\sigma A \quad (4)$$

где  $G^\sigma$  - свободная энергия Гиббса, надстрочный индекс  $\sigma$  обозначает термодинамические параметры «фазы» Гуггенгейма;  $V^\sigma$  - объём,  $\sigma^\sigma$  - поверхностное натяжение. В модели Гуггенгейма величина поверхностного натяжения не совпадает с величиной свободной энергии Гиббса  $\Delta G^\sigma \neq \sigma^\sigma \Delta A$ .

При рассмотрении изменения термодинамического состояния системы обычно идет речь об изменении свободной энергии, но не об абсолютном ее значении [10]. Исключением являются поверхностные явления при использовании подхода Гиббса: принимается, что свободная энергия на единицу площади межфазной поверхности численно равна поверхностному натяжению. Переход к представлению межфазной области как «фазы» Гуггенгейма (межфазный слой конечной толщины) с некоторыми усредненными по её объёму (эффективными) свойствами приводит к описанию изменения свободной энергии при образовании межфазной области между фазами  $a$  и  $b$  в виде:

$$\Delta g_{v,ab} = G_{\text{int}} - (G_a + G_b) \quad (4)$$

где  $\Delta g_{v,ab}$  - изменение свободной энергии при образовании межфазной области между фазами  $a$  и  $b$  в расчете на единицу ее объёма;  $G_{\text{int}}$  и  $(G_a + G_b)$  свободные энергии компонентов в единице объёма межфазной области и равного количества компонентов

фаз *a* и *b* до их перехода в межфазную область, соответственно. Использование этого подхода позволяет описать зависимость температуры плавления от размера наночастиц [34], изменение свободной энергии при смачивании в расчете на единицу объема фазы Гуггенгейма  $\Delta G_v$ , [35-37], величину  $\Delta G_{rel}$  ( $\theta$  - краевой угол смачивания,  $\Delta g_{v,lg}$  - изменение свободной энергии при образовании единицы объема фазы Гуггенгейма, соответствующей межфазному слою между жидкостью и воздухом) [35-37]:

$$\Delta G_{rel} = \Delta G_v / \Delta g_{v,lg} = -(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

которая может рассматриваться как величина относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании и имеет пределы изменения  $-2 \leq \Delta G_{rel} \leq 0$ .

В работах [30,38-40] определение термодинамических параметров смачивания рассматривается как метод физико-химического анализа. Хотя определение равновесной величины  $\theta$  сопряжено с рядом экспериментальных затруднений, например, [3,24,40-42], тем не менее, величина  $\Delta G_{rel}$  может использоваться в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса при сохранении неизменной смачивающей жидкости. С другой стороны, применение пробных жидкостей различной природы при неизменной твердой, в частности, полимерной подложке делает возможным оценку вклада различных составляющих межмолекулярного и кислотно-основного взаимодействий в свойства твердой поверхности.

## ВЫВОДЫ

1. Использование величины поверхностного натяжения в качестве меры поверхностной свободной энергии не является обоснованным.

2. Модель межфазного слоя конечной толщины позволяет рассчитывать величину относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании  $\Delta G_{rel}$ .

3. Величина  $\Delta G_{rel}$  при сохранении неизменной смачивающей жидкости может использоваться в качестве характеристики изменения состояния поверхности твердого вещества в серии экспериментов с варьированием параметров процесса.

## Список использованных источников:

1. Wenzel R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N.Wenzel // Ind. Eng. Chem. – 1936. – Vol 28. – № 8. – P. 988 – 994.
2. Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 112с.
3. Starov V. M. Wetting and Spreading Dynamics / V. M. Starov, M. G. Velarde, C. J. Radke // - N.Y.: Taylor & Francis Group, LLC, 2007. – 505 p.
4. Geun Yeol Bae. Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent / Geun Yeol Bae, Byung Gil Min, Young Gyu Jeong, Sang Cheol Lee, Jin Ho Jang, Gwang Hoe Koo // J. Coll. and Interface Sci. – 2009. - Vol. 337. – P. 170–175.
5. Романкевич О.В. Смачивание волокнистых материалов с коническими капиллярами / О.В. Романкевич, О.А. Гаранина, Ю.А.Ващенко // Известия ВУЗ"ов. Технология легкой промышленности. – 2014. – №3. - С. 29–32.
6. Щукин Е.Д. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технологических вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина // – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхности // М.: Мир, 1979. – 568 с.
8. Gao L. An Attempt to Correct the Faulty Intuition Perpetuated by the Wenzel and Cassie "Laws" / L. Gao, T.J. McCarthy // Langmuir – 2009. – Vol. 25. – P. 7249–7255.
9. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов // – М.: Химия, 1976. – 232 с.
10. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Т.1 / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. // – М.–Л.: Химия, 1964. – 634 с.
11. Роулинсон Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом //– М.: Мир, 1986. – 376 с.
12. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: Учебник-монография / В.И. Ролдугин // – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 568 с.
13. Гиббс Дж. В. Теория капиллярности / Гиббс Дж. В. Термодинамические работы // – М.-Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. – С. 288–421.

14. Butt H.-J. *Physics and Chemistry of Interfaces* / H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl // Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 361 p.
15. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо // — М.: ИЛ, 1963. – 291 с.
16. Romankevich O.V. Surface tension and Gibbs approach // O.V. Romankevich, N.A. Osipenko, V.M. Kadochnikov // *Fibre Chem.* – 2005. – Vol. 37. – № 3. – P. 227-229.
17. Kashchiev D. *Nucleation. Basic Theory with Applications.* – Oxford: Butterworth – Heinemann, 2000. – 529 p.
18. Kelton K. F., Greer A. L. *Nucleation in condensed matter. Application in materials and biology.* – Amsterdam: 2010 Elsevier Ltd., 2010. – 726 p.
19. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / — М.: Химия, 1976. – 414 с.
20. Vicerano J. *Prediction of Polymer Properties* / — N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1996. – 1033 p.
21. Аскадский А.А. Компьютерное моделирование полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко // — М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
22. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер // — М.: Химия, 1968. – 536 с.
23. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами / В. И. Кленин // — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. – 736 с.
24. Etzler F. M. *Characterization of surface free energies and surface chemistry of solids* / F. M Etzler // *Contact Angle, Wettability and Adhesion.* Netherlands: VSP BV. – 2003. – Vol.3. – P. 219–264.
25. Girifalco L.A. *A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension* / L. A. Girifalco, R. J. Good // *J.Phys.Chem.* – 1960. – Vol 64. – P. 904–909.
26. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов // — Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
27. Lipatov Y.S. *Polymer Reinforcement* / Y.S. Lipatov // Canada: ChemTec Publishing, 1995. – 406 p.
28. Сергеев Г.Б. *Нанохимия* / — М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
29. Holmes-Farley S.R. *Wetting of Functionalized Polyethylene Film Having Ionizable Organic Acids and Bases at the Polymer-Water Interface: Relations between Functional Group Polarity, Extent of Ionization and Contact Angle with Water* / S.R. Holmes-Farley, D.Colin, C.D. Bain, G.M. Whitesides // *Langmuir* – 1988. – Vol.4. – No 4 – P. 921-937.
30. Ruckenstein E. *Separation and characterization of thin film surface coatings for biological environments* / E. Ruckenstein, S.V.Gourisancar // — *Biomateriats.* – 1986. – Vol. 7. – P. 403–422.
31. Romankevich O.V. *Affinity of Cationic Dyes for Polyacrylonitrile Fiber* / O.V. Romankevich, O.A. Garanina, N.A. Bardash // — *Fiber Chemistry* – 2014. – Vol. 46. – N3. – P. 161-164.
32. Guggenheim E.A. *The thermodynamics of interfaces in systems of several components* / E.A. Guggenheim // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – Vol. 36. – P. 397–412.
33. Adam N.K. *The Physics and Chemistry of Surfaces* / N.K. Adam //— London: Oxford University Press, 1941. – 436 p.
34. Романкевич О.В. Плавление нанокристаллов // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2013. – №7. – С.78-81
35. Романкевич О. В. Капиллярность волокнистых материалов / О. В. Романкевич, О. А. Гаранина, Н. А. Бардаш // *Известия ВУЗ"ов. Технология легкой промышленности.* – 2013. - №1. - С. 3–6.
36. Романкевич О.В., Гаранина О.А., Бардаш Н.А. Термодинамика смачивания в рамках модели Гуггенгейма // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2013. – №8. – С.141-144.
37. Романкевич О.В., Гаранина О.А., Бардаш Н.А. Термодинамика смачивания полимеров//*Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2013. – Т.56. – №9. – С.122-125.
38. Богданова Ю.Г. Прогнозирование биосовместимости полиолефинкетонров на основании энергетических характеристик их поверхностей / Ю.Г.Богданова, В.Д. Должикова, Г.П. Белов, О.Н. Голодков, А.Е.Чалых // *Вестн. МГУ. Сер.2. Химия.* – 2008. – Т. 49. – №5. – С. 319–322.
39. Кучек А.Э. Применение метода измерения углов смачивания для анализа кислотно-основных свойств поверхности / А.Э.Кучек, Е.В.Грибанова, О.А.Васютин // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.* – 2012. – Вып. 2. – С. 89-95.
40. Dutschk V. *The Contact Angle as an Analytical Tool* / V.Dutschk, A. Marmur // *Colloid and interface Chemistry for Nanotechnology - Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC,* 2014. – P. 255-270.
41. De Gennes P.-G. *Wetting: Statics and Dynamics* / P.-G. De Gennes // *Rev. Mod. Phys.* – 1985. – V. 57. – P. 827–863.
42. Erbil H. Y. *The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review* / H. Y.Erbil // *Surface Science Reports* – 2014. – Vol. 69. – Page 325 – 365.