

А. И. РУСАНОВ

**К ТЕРМОДИНАМИКЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК
И ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 IV 1971)

Основные положения термодинамики тонких пленок и термодинамики электрокапиллярных явлений сформулированы в монографии (1). В дополнение мы обсудим здесь вопросы, связывающие эти две области термодинамики между собой. Рассмотрим, во-первых, как формулируются основные уравнения термодинамики электрокапиллярных явлений при наличии тонких пленок, и, во-вторых, какое влияние на специфические свойства тонких пленок оказывает внешний электрический потенциал.

Образование тонкой пленки между фазами α и β схематически представлено на рис. 1. Пленка может находиться в равновесии с фазой γ (из которой она образовалась) и поэтому нужно рассматривать трехфазную систему. При наличии плоской пленки давления в фазах α и β одинаковы, но отличаются от давления в фазе γ на величину расклинивающего давления пленки. Обсудим два случая образования тонкой пленки.

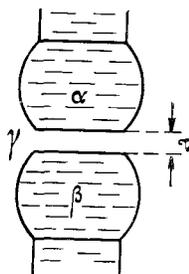


Рис. 1. Образование тонкой пленки при выдавливании фаз α и β из трубок, погруженных в фазу γ

Случай 1. Пусть фазы α и β содержат среди прочих компонентов электролиты, а пленка непроницаема для всех компонентов обеих фаз. Тогда совокупность фаз α и β становится аналогичной идеально поляризуемому электроду, при описании которого нужно учесть наличие тонкой пленки и фазы γ . Уравнение пленки (с учетом и поверхностных слоев фаз α и β) запишем в виде

$$A d\gamma = - S^{(f)}dT + V^{(f)}dP^{(\alpha)} - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)}d\mu_j^{(\alpha)} - \sum_{r=1}^l m_r^{(f)}d\mu_r^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n m_i^{(f)}d\mu_i^{(\gamma)} - m_{c+1}^{(f)}d\bar{\mu}_{c+1}^{(\alpha)} - m_{l+1}^{(f)}d\bar{\mu}_{l+1}^{(\beta)}, \quad (1)$$

где A и γ — площадь и натяжение пленки; S — энтропия; T — температура; V — объем; P — давление; m — число молей; μ — химический потенциал, $\bar{\mu}$ — электрохимический потенциал; c , l и n — число нейтральных компонентов в фазах α , β и γ соответственно. Индексы относятся: f — к пленке в целом (включая и поверхностные слои фаз α и β); α , β , γ — к фазам; j , r и i — к нейтральным компонентам фаз α , β и γ соответственно; $c+1$ и $l+1$ — к заряженным компонентам, присутствующим в избытке со стороны фазы α и β соответственно.

По условию электронейтральности

$$m_{c+1}^{(f)}z_{c+1}F = - m_{l+1}^{(f)}z_{l+1}F \equiv 0, \quad (2)$$

где z — валентность иона, F — число Фарадея, θ — заряд поверхности со стороны фазы α . Для удобства сравнения с опытом в теории идеально поляризуемого электрода используется преобразование ^(1, 2)

$$\bar{\mu}_{c+1}/z_{c+1} - \bar{\mu}_{l+1}/z_{l+1} = F(E + K), \quad (3)$$

где E — э.д.с. ячейки, образованной сочетанием идеально поляризуемого электрода с обратимым электродом сравнения, выбранным так, чтобы величина K была функцией только температуры и давления. В нашем случае это преобразование также применимо. По определению E равно разности потенциалов фазы α и некоторой фазы той же природы ⁽¹⁾. В частности, если в нашем случае фазы α и β тождественны по химическому составу, то E может представлять собой просто разность потенциалов фаз α и β . С учетом (2) и (3) запишем (1) в виде

$$A d\gamma + \theta d(E + K) = -S^{(l)}dT + V^{(l)}dP^{(\alpha)} - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} d\mu_j^{(\alpha)} - \sum_{r=1}^l m_r^{(f)} d\mu_r^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n m_i^{(f)} d\mu_i^{(\gamma)}. \quad (4)$$

Отметим, что в данном случае K зависит от T и $P^{(\alpha)}$.

Для практического удобства выразим химические потенциалы через переменные состава сосуществующих фаз при помощи термодинамического преобразования (запишем его, например, для фазы α)

$$\sum_{j=1}^c m_j^{(f)} d\mu_j^{(\alpha)} = - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} s_j^{(\alpha)} dT + \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} v_j^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} + m_{0c}^{(f)} \sum_{j,s=1}^{c-1} (x_j^{(f)} - x_j^{(\alpha)}) g_{js}^{(\alpha)} dx_s^{(\alpha)}, \quad (5)$$

где s_j и v_j — парциальные молярные энтропия и объем компонента j соответственно; $m_{0c}^{(f)} \equiv \sum_{j=1}^c m_j^{(f)}$; g — молярный термодинамический потенциал Гиббса; x — молярная доля (в частности, $x_j^{(f)} \equiv m_j^{(f)}/m_{0c}^{(f)}$; $g_{is} \equiv \partial^2 g / \partial x_i \partial x_s$). Используя (5) и аналогичные выражения для фаз β и γ и учитывая, что $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} \neq P^{(\gamma)}$, из (4) окончательно получим

$$A d\gamma + \theta d(E + K) = - \left(S^{(l)} - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} s_j^{(\alpha)} - \sum_{r=1}^l m_r^{(f)} s_r^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n m_i^{(f)} s_i^{(\gamma)} \right) dT + \left(V^{(l)} - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} v_j^{(\alpha)} - \sum_{r=1}^l m_r^{(f)} v_r^{(\beta)} \right) dP^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^n m_i^{(f)} v_i^{(\gamma)} dP^{(\gamma)} - m_{0c}^{(f)} \sum_{j,s=1}^{c-1} (x_j^{(f)} - x_j^{(\alpha)}) g_{js}^{(\alpha)} dx_s^{(\alpha)} - m_{0l}^{(f)} \sum_{r,i=1}^{l-1} (x_r^{(f)} - x_r^{(\beta)}) g_{ri}^{(\beta)} dx_i^{(\beta)} - m_{0n}^{(f)} \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^{(f)} - x_i^{(\gamma)}) g_{ik}^{(\gamma)} dx_k^{(\gamma)}. \quad (6)$$

Расклинивающее давление Π можно легко ввести в уравнение (6) при помощи соотношения $\Pi = P^{(\alpha)} - P^{(\gamma)}$.

Уравнение (6) полностью характеризует рассматриваемый случай. Из него можно вывести много частных соотношений, простейшие из которых мы рассмотрим в качестве примеров. Так, если температура, давления и со-

ставы фаз постоянны, то уравнение (6) дает

$$d\gamma/dE = -\theta/A. \quad (7)$$

Это простейшее соотношение, соответствующее уравнению Липпмана в термодинамике электрокапиллярных явлений. Если ввести емкость c (на единицу площади) и проинтегрировать (7) при $C = \text{const}$, то получим уравнение

$$\gamma = \gamma_0 - 1/2 CE^2, \quad (8)$$

показывающее, что натяжение пленки должно убывать с ростом напряжения по квадратичному закону. Такая зависимость недавно была обнаружена экспериментально ⁽³⁾ для углеводородной черной пленки в 0,05M водном растворе NaCl (напряжение на пленку подавалось с помощью хлор-серебряных электродов).

Пусть давление в фазе γ меняется, причем эта фаза является однокомпонентной (остальные условия прежние). Тогда будем иметь

$$A d\gamma + \theta dE = m_i^{(f)} v^{(\gamma)} d\Pi. \quad (9)$$

Отсюда

$$(d\gamma/d\Pi)_E = m_i^{(f)} v^{(\gamma)}/A = \tau (v^{(\gamma)}/v^{(f)}); \quad (10)$$

$$(d\Pi/dE)_\gamma = \theta/m_i^{(f)} v^{(\gamma)} = (\theta/A\tau) (v^{(f)}/v^{(\gamma)}), \quad (11)$$

где τ — расстояние между граничными поверхностями (рис. 1), v — молярный объем. Для жидкости $v^{(\gamma)}/v^{(f)}$ близко к единице, и правая часть (10) практически равна толщине τ жидкой прослойки между фазами α и β .

Случай 2. Рассмотрим случай, когда каждая из фаз α и β образует с фазой идеально поляризуемый электрод, а тонкая пленка образуется при сближении двух идеально поляризуемых электродов на расстояние τ (рис. 1). Вместо (1) — (3) будем иметь

$$A d\gamma = -S^{(f)} dT + V^{(f)} dP^{(\alpha)} - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} d\mu_j^{(\alpha)} - \sum_{r=1}^l m_r^{(f)} d\mu_r^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n m_i^{(f)} d\mu_i^{(\gamma)} - \\ - m_{c+1}^{(f)} d\bar{\mu}_{c+1}^{(\alpha)} - m_{l+1}^{(f)} d\bar{\mu}_{l+1}^{(\beta)} - m_{n+1}^{(f)} d\bar{\mu}_{n+1}^{(\gamma)}, \quad (12)$$

$$m_{c+1}^{(f)} z_{c+1} F + m_{l+1}^{(f)} z_{l+1} F + m_{n+1}^{(f)} z_{n+1} F = 0 \quad (m_{c+1}^{(f)} z_{c+1} F \equiv \theta^{(\alpha)}, m_{l+1}^{(f)} z_{l+1} F \equiv \theta^{(\beta)}), \quad (13)$$

$$\frac{\bar{\mu}_{c+1}}{z_{c+1}} - \frac{\bar{\mu}_{n+1}}{z_{n+1}} = F(E_1 + K_1), \quad \frac{\bar{\mu}_{l+1}}{z_{l+1}} - \frac{\bar{\mu}_{n+1}}{z_{n+1}} = F(E_2 + K_2). \quad (14)$$

Отличие состоит также в том, что теперь в фазе γ и в пленке имеются ионы, один из которых, находящийся в избытке ($n+1$ -й компонент), участвует в компенсации зарядов на границе двух электродов.

Каждому идеально поляризуемому электроду теперь сопоставляется свой электрод сравнения, что приводит к появлению двух пар величин E и K , причем K_1 и K_2 зависят от T и $P^{(\nu)}$. После подстановки (13) и (14) в (12) получим

$$A d\gamma + \theta^{(\alpha)} d(E_1 + K_1) + \theta^{(\beta)} d(E_2 + K_2) = -S^{(f)} dT + V^{(f)} dP^{(\alpha)} - \\ - \sum_{j=1}^c m_j^{(f)} d\mu_j^{(\alpha)} - \sum_{r=1}^l m_r^{(f)} d\mu_r^{(\beta)} - \sum_{i=1}^n m_i^{(f)} d\mu_i^{(\gamma)}, \quad (15)$$

после чего можно применить преобразование (5). Поскольку правые части уравнений (4) и (15) совпадают, то результирующее уравнение будет отличаться от (6) лишь тем, что $\theta d(E + K)$ заменится на $\theta^{(\alpha)} d(E_1 + K_1) + \theta^{(\beta)} d(E_2 + K_2)$. Рассмотрим простейшие частные случаи этого уравнения. Прежде всего предположим, что фазы α и β тождественны (например, фазы

α и β — два ртутных электрода, а фаза γ — раствор электролита). Тогда

$$\theta^{(\alpha)} d(E_1 + K_1) + \theta^{(\beta)} d(E_2 + K_2) = 2\theta d(E + K). \quad (16)$$

При постоянстве температуры, давлений и составов фаз получаем уравнение

$$d\gamma / dE = -2\theta / A. \quad (17)$$

Пусть теперь давление в фазе α меняется ($P^{(\alpha)} = \text{const}$) и эта фаза однокомпонентная (остальные условия сохраняются). Тогда получим уравнение

$$A d\gamma + 2\theta dE = (V^{(f)} - 2m_j^{(f)}v^{(\alpha)}) d\Pi. \quad (18)$$

Отсюда

$$(d\gamma/d\Pi)_E = (V^{(f)} - 2m_j^{(f)}v^{(\alpha)})/A; \quad (19)$$

$$(d\Pi/dE)_\gamma = 2\theta/(V^{(f)} - 2m_j^{(f)}v^{(\alpha)}). \quad (20)$$

Все полученные выше уравнения легко можно записать и в терминах метода Гиббса. Для этого все экстенсивные величины с индексом f нужно заменить избыточными величинами, отнесенными к объему $A\tau$. При этом

величины $m_{0c}^{(f)}$ и $m_{0l}^{(f)}$ заменятся на $A \sum_{j=1}^c \Gamma_j$ и $A \sum_{r=1}^l \Gamma_r$, а $x_j^{(f)}$ и $x_r^{(f)}$ — на

$\Gamma_j / \sum_{j=1}^c \Gamma_j$ и $\Gamma_r / \sum_{r=1}^l \Gamma_r$ соответственно (Γ — адсорбция), а величины $m_{0n}^{(f)}$ и

$x_i^{(f)}$ останутся без изменений. В частности, уравнение (19) примет вид

$$(d\gamma/d\Pi)_E = \tau - 2\Gamma_j v^{(\alpha)}. \quad (21)$$

В данном сообщении мы ограничились анализом идеально поляризуемых систем. Аналогично можно рассмотреть и более общий случай мембранного равновесия, когда часть компонентов является общей для всех фаз. Химические потенциалы этих компонентов в уравнениях (4) и (15) можно отнести поочередно ко всем фазам и тогда, после преобразования типа (5), получим систему трех уравнений типа (6), полностью описывающую мембранное равновесие.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
27 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967.
² R. Parsons, J. Canad. Chem., **37**, 308 (1959). ³ Ю. Г. Ровин, М. П. Кругляков, А. Ф. Корецкий, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 14, в. 6, 136 (1970).