

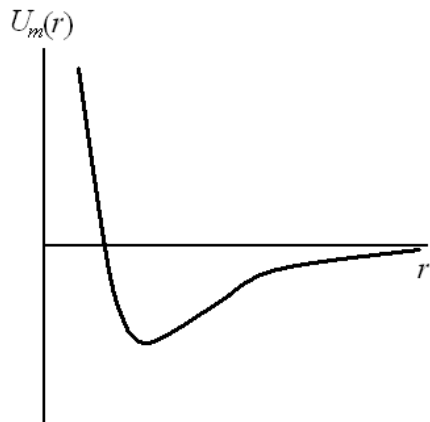
Лекция 4. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Хорошо известно, что между любыми двумя атомами и молекулами имеется некоторое взаимодействие, которое принято называть *межмолекулярным*.

Общепринятую в настоящее время форму межмолекулярного потенциала

$U_m(r)$ предложил **ван-дер-Ваальс**.

Это позволило ему обосновать его знаменитое уравнение и описать переход жидкость/пар.



$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

Этот потенциал показывает, что на больших расстояниях молекулы *притягиваются*, а на малых — *отталкиваются*. Существует точка минимума, отвечающая взаимному *равновесному* (в механическом смысле) расположению молекул.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия *предопределяет* все физико-химические свойства газов, жидкостей и молекулярных твердых тел.

Отталкивание на малых расстояниях связано с отталкиванием электронов.

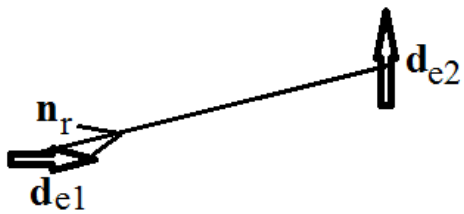
Дальнодействующее притяжение условно разбивают на три составляющих – *диполь-дипольное взаимодействие, индукционное взаимодействие и дисперсионное взаимодействие.*

Диполь-дипольное взаимодействие (молекулы нейтральны) связано с дипольными моментами молекул:

$$U_{el} = \frac{(\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{d}_{e2}) - 3(\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{n}_r)(\mathbf{d}_{e2} \cdot \mathbf{n}_r)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}, \quad (2)$$

Потенциал (2) как функция расстояния $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ спадает

по закону $\frac{1}{r^3}$. Но просто $\langle U_{el} \rangle = 0$ из-за теплового движения.



Нужно усреднить потенциал с *больцмановским весом*, что дает ненулевой результат

$$\langle U_{el} \rangle = \frac{\iint U_{el} \exp(-U_{el} / k_B T) d\omega_1 d\omega_2}{\iint \exp(-U_{el} / k_B T) d\omega_1 d\omega_2} \approx -\frac{2}{3} \frac{d_{e1}^2 d_{e2}^2}{k_B T r^6}, \quad (3)$$

Индукционное взаимодействие. Все молекулы и атомы при наложении электрического поля поляризуются. *Индукцированный* дипольный момент определяется *поляризуемостью* молекул α_m . В поле диполя \mathbf{d}_{e1} первой молекулы

$$\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{d}_{e1} - 3\mathbf{n}_r (\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{n}_r)}{r^3} \quad (4)$$

вторая молекула приобретает дипольный момент

$$\mathbf{d}_{e2} = \alpha_{m2} \mathbf{E}. \quad (5)$$

Усредняя взаимодействие стационарного и индуцированного диполя

$$U_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_{m2}}{r^6} [3(\mathbf{d}_{e1} \cdot \mathbf{n}_r)^2 + d_{e1}^2], \quad (6)$$

Получаем

$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{\alpha_{m2} d_{e1}^2}{r^6}. \quad (7)$$

Если дипольными моментами обладают обе молекулы, а поляризуемость молекул велика, то наряду со взаимодействием (2) (или (3)) следует учитывать еще и индукционную составляющую

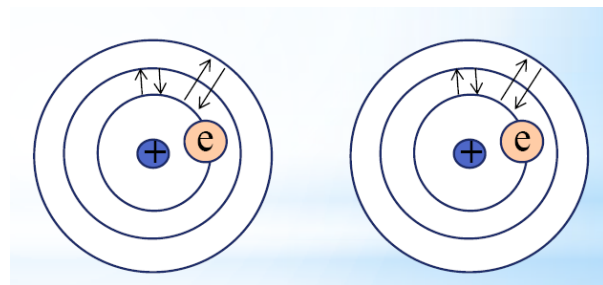
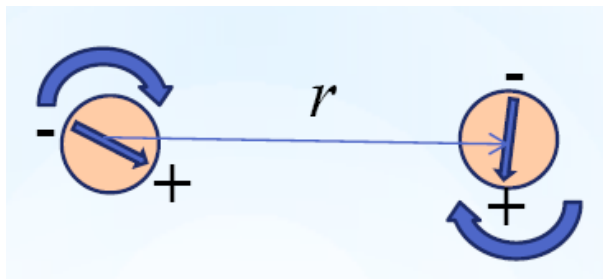
$$\langle U_{ind} \rangle = -\frac{\alpha_{m2} d_{e1}^2 + \alpha_{m1} d_{e2}^2}{r^6}. \quad (8)$$

Индукционное взаимодействие, как и электростатическое, спадает по закону $\frac{1}{r^6}$.

Дисперсионное взаимодействие

Не является физически наглядным. Оно присуще *всем* атомам и молекулам, даже тем, у которых отсутствует собственный дипольный момент. Это взаимодействие

носит *квантовую природу* и впервые было рассчитано **Лондоном**. Потенциал имеет вид (соответствующие силы называют силами Лондона):



$$U_{dis} = -\frac{1}{r^6} \sum_{n,n'} \frac{\langle \Psi_n | \vec{d} | \Psi_0 \rangle^2 \langle \Psi_{n'} | \vec{d} | \Psi_0 \rangle^2}{E_n + E_{n'} - 2E_0}$$

$$U_{dis} \approx -3\pi \frac{\hbar \omega_{01} \omega_{02}}{\omega_{01} + \omega_{02}} \frac{\alpha_{m1} \alpha_{m2}}{r^6}, \quad \omega_{01}, \omega_{02} -$$

характерные частоты оптических спектров.

Полная энергия взаимодействия молекул (ван-дер-Ваальсовское взаимодействие)

$$U_m = \langle U_{el} \rangle + \langle U_{ind} \rangle + U_{dis} = -\frac{C_m}{r^6}. \quad (9)$$

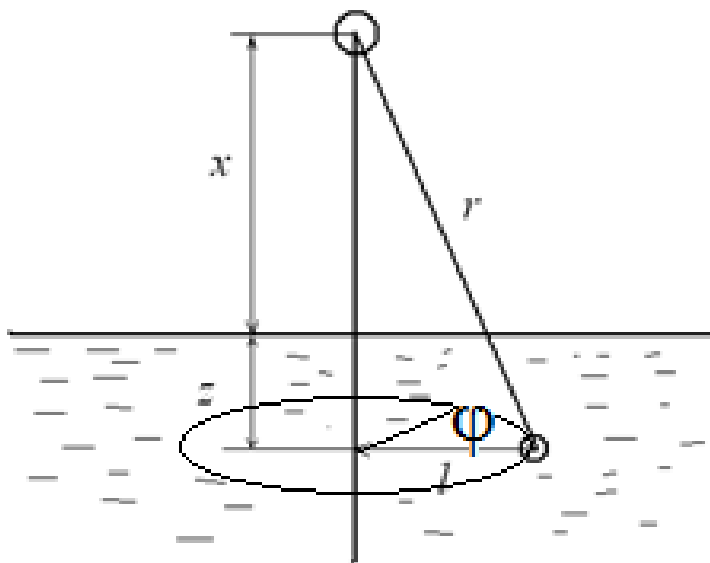
Здесь в общем случае C_m – постоянная сил ван-дер-Ваальса (если имеется только дисперсионное взаимодействие, то C_m называют параметром дисперсионных сил Лондона).

Взаимодействие молекул газа с твердым телом определяется путем *суммирования* сил взаимодействия газовой молекулы с молекулами конденсированной фазы.

$$U_{ms} = \sum_j U_m(|\mathbf{r}_g - \mathbf{r}_j|) \approx -C_m n_a \int \frac{dV}{r^6}, \quad (10)$$

Суммирование можно заменить интегрированием, предполагая *однородную плотность* распределения атомов в твердом теле n_a .

Проведем расчет этого взаимодействия. Для этого введем систему координат, показанную на рисунке

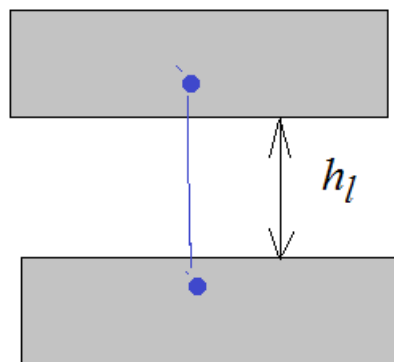


$$U_{ms}(x) = -C_m n_a 2\pi \int_0^\infty dz \int_0^\infty l dl \frac{1}{[(z+x)^2 + l^2]^3}$$

Вводим переменную $y = l^2$, интегрируем

$$U_{ms}(x) = -\frac{1}{6} \frac{\pi C_m n_a}{x^3}. \quad (11)$$

Константа Гамакера



Если теперь принять, что рассмотренные молекулы образуют конденсированную фазу, то становится очевидным, что между конденсированными телами, разделенными достаточно тонкой прослойкой газа или жидкости, будет наблюдаться определенное силовое взаимодействие. Соответствующие силы называют *поверхностными* (заметим,

что существует несколько типов поверхностных сил). Сейчас мы рассмотрим

молекулярные (или дисперсионные) поверхностные силы, которые проявляются для тел любой природы.

Де Бур и Гамакер использовали потенциал (11) для расчета энергии (сил) взаимодействия (умножаем (11) на n_a и интегрируем по x от h_l до ∞):

$$U_{ss} = -\frac{A_H}{12\pi h_l^2}, \quad (12)$$

где h_l - расстояние между поверхностями, A_H - постоянная Гамакера.

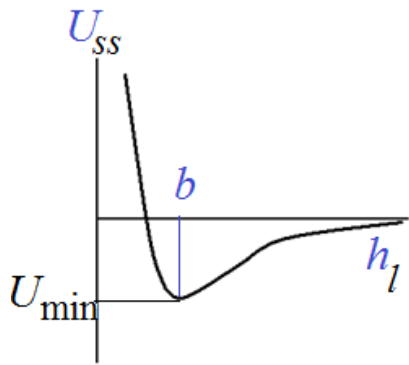
$$A_H = \pi^2 n_a^2 C_m. \quad (13)$$

Сила взаимодействия между твердыми поверхностями (на единицу площади)

$$F_{ss} = -\frac{A_H}{6\pi h_l^3} \quad (14)$$

Проведенные Де Буром и Гамакером расчеты предполагают аддитивность сил Лондона. Более строго обоснованным является подход, предложенный Лифшицем. Этот подход предполагает, что эти силы обусловлены флуктуационными электромагнитными полями.

На малых расстояниях два тела отталкиваются (см. рисунок). Значение потенциальной энергии в минимуме потенциальной энергии



$$U_{\min} = U_{ss}(b) = -\frac{A_H}{12\pi b^2}, \quad (15)$$

где b – минимальное расстояние между поверхностями.

Работа когезии

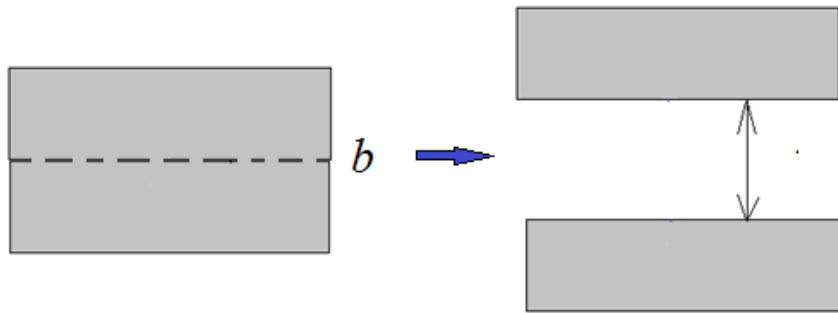
U_{\min} по абсолютной величине равна работе, необходимой для разделения тела на две части. Эта работа называется *работой* или *энергией когезии*.

$$W_c = \frac{A_H}{12\pi b^2}. \quad (16)$$

Энергия когезии имеет тесную связь с поверхностным натяжением.

$$W_c = 2\sigma. \quad (17)$$

Это равенство справедливо как для *жидких*, так и *твердых* тел (но следует помнить, что в случае твердых тел только в исключительных случаях можно образовать новую поверхность в обратимом процессе).



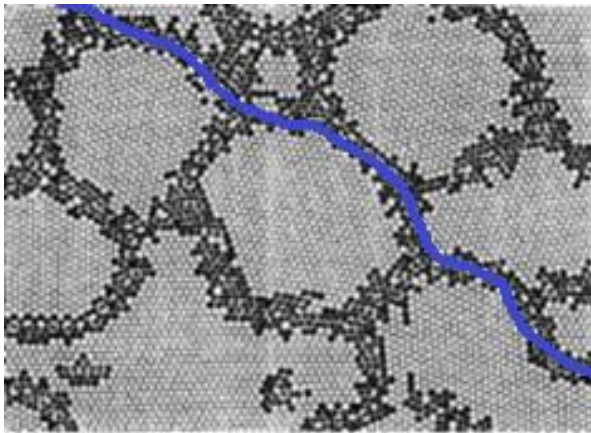
Важно: равенство

$$W_c = 2\sigma = \frac{A_H}{12\pi b^2}; \quad \sigma = \frac{A_H}{24\pi b^2}.$$

(18)

может нарушаться для *полярных* сред и твердых тел.

Важно: поверхностную энергию обычно разделяют на два вклада – *дисперсионный* и *недисперсионный* $\sigma = \sigma^d + \sigma^n$. Дисперсионный вклад *присущ* всем телам. Вклад от дисперсионных сил составляет примерно 20 мДж/м², (предельные углеводороды), (а для ртути ≈200). Для воды дисперсионные взаимодействия дают только 30% поверхностной энергии, все остальное - вклад от дипольных взаимодействий и водородных связей, на долю которых приходится 50 мДж/м².



Важно: для неполярных сред $\sigma^d > \sigma^n$, для полярных $\sigma^d < \sigma^n$. Через константу Гамакера выражается только *дисперсионная* составляющая поверхностной энергии.

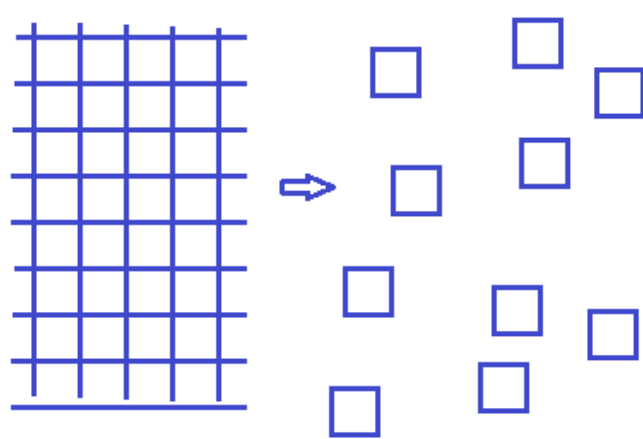
В случае твердых тел (неполярных) необходимо учитывать перестройку граничных областей, Вводят энергию границ зерен,

учитывающую различие 2σ и $\frac{A_H}{12\pi b^2}$:

$$\frac{A_H}{12\pi b^2} = 2\sigma - \sigma^* . \quad (19)$$

Правило Стефана

Можно получить оценку поверхностной энергии и через межмолекулярный потенциал. Приведем её. Энергию связи молекул в жидкости ΔU_b (фактически теплоту испарения \mathcal{H}_{ev}) можно записать в виде


$$\mathcal{H}_{ev} = -\Delta U_b \approx -\frac{1}{2} Z N_A U_{\min}, \quad (20)$$

где N_A - число Авогадро, Z - координационное число, U_{\min} - потенциальная энергия в минимуме межмолекулярного взаимодействия.

Работу когезии можно представить в виде

$$W_c = -n_s Z_s U_{\min} = 2\sigma, \quad (21)$$

где n_s - плотность поверхностных атомов, Z_s - соответствующее координационное число.

Для плотности поверхностных атомов имеем

$$n_s = \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{-2/3}. \quad (22)$$

Отсюда получаем

$$\sigma = \frac{\mathcal{H}_{ev}}{V_m^{2/3} N_A^{1/3}} \frac{Z_s}{Z}. \quad (23)$$

Это соотношение между поверхностной энергией, теплотой испарения и мольным объемом называется *правилом Стефана*. Отношение $Z_s / Z \approx \frac{1}{2}$.

Работа адгезии. Сложная константа Гамакера

Рассмотрим контакт двух разнородных конденсированных фаз. Легко понять, что при разъединении этих фаз совершается работа

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}, \quad (24)$$

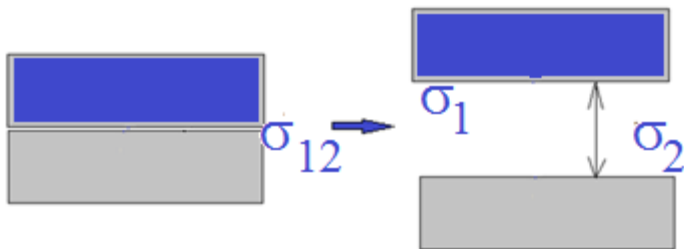
где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_{12}$ - поверхностные энергии отдельных фаз и межфазная энергия, соответственно. Эта работа называется работой или энергией *адгезии*.

Можно дисперсионную составляющую выразить через потенциал взаимодействия тел

$$W_a^d = \sigma_1^d + \sigma_2^d - \sigma_{12}^d = \frac{A_{H12}}{12\pi b^2}. \quad (25)$$

При этом, очевидно,

$$A_{H12} \propto \alpha_{m1}\alpha_{m2}n_1n_2 \approx \sqrt{A_{H1}A_{H2}}. \quad (26)$$



Используя выражения для дисперсионных вкладов в поверхностную энергию отдельных фаз через константы Гамакера имеем

$$\sigma_{12}^d = \sigma_1^d + \sigma_2^d - \frac{A_{H12}}{12\pi b^2} = \frac{A_{H1} + A_{H2} - 2A_{H12}}{24\pi b^2} = \frac{A_H^*}{24\pi b^2}. \quad (27)$$

Величина $A_H^* = A_{H1} + A_{H2} - 2A_{H12}$ называется *сложной константой Гамакера*.

С помощью равенства (26) можно получить приближенное выражение

$$\begin{aligned} A_H^* &= A_{H1} + A_{H2} - 2A_{H12} = A_{H1} + A_{H2} - 2\sqrt{A_{H1}A_{H2}} = \\ &= \left(\sqrt{A_{H1}} - \sqrt{A_{H2}}\right)^2. \end{aligned} \quad (28)$$

Отсюда имеем простое соотношение

$$\sigma_{12}^d = \left(\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d} \right)^2. \quad (29)$$

Поскольку дисперсионный вклад *представляет собой лишь часть* межфазной энергии, то используют соотношение (Фоукс, Джерифалко, Гуд)

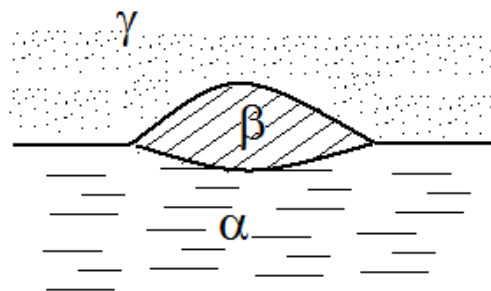
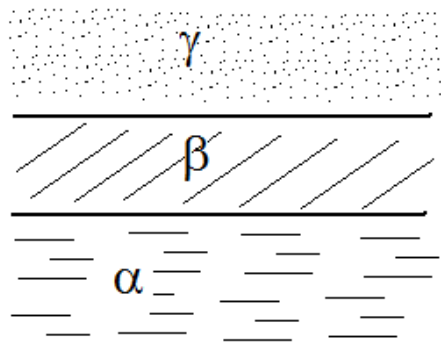
$$\sigma_{12} = \left(\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d} \right)^2 + \sigma_{12}^n, \quad (30)$$

где σ_{12}^n - составляющая поверхностной энергии, обусловленная недисперсионными взаимодействиями.

Важно: Оценка различных вкладов в поверхностную энергию проводится на основе изучения смачивания твердых тел.

Правило Антонова

Важно: система из двух граничащих фаз может существовать лишь в специальных



условиях. Как правило, в реальных системах всегда присутствует третья фаза – паровая фаза (которую мы назовем фазой γ) вносит существенное изменение в

поведение двух несмешивающихся флюидов, поскольку в игру вступают поверхностные энергии для границ раздела α / γ и β / γ , которые радикальным образом могут изменить состояние трехфазной системы.

При наличии трех контактирующих фаз система может находиться в двух состояниях, отвечающих ситуациям

$$\sigma_{\alpha\gamma} \geq \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}, \quad \text{и} \quad \sigma_{\alpha\gamma} < \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}. \quad (31)$$

Антоновым было отмечено, что при достижении равновесия в трехфазной системе между поверхностными натяжениями выполняется равенство

$$\sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}. \quad (32)$$

Это равенство сейчас известно как *правило Антонова*.

Важно: это правило относится именно к *условию равновесия* и (взаимно) *насыщенным растворам*, поскольку при наличии второй жидкости межфазная энергия жидкость/пар у первой может существенно измениться, даже при плохой взаимной растворимости жидкостей.

Это равенство иногда переписывают в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\beta\gamma}, \quad (33)$$

то есть межфазная энергия равна разности поверхностных энергий контактирующих жидкостей (иногда говорят *полярной* (более тяжелой) и *неполярной*).

Сопоставление соотношения (33), описывающего правило Антонова с выражением (24) для работы адгезии дает

$$W_a = \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta} = 2\sigma_{\beta\gamma} = W_{c\beta}, \quad (34)$$

то есть работа адгезии равна в этом случае работе когезии растекающейся (то есть менее полярной) жидкости.

Если равновесие не достигнуто, то равенство (32) может и не выполняться. Тогда величина

$$W_{\alpha\gamma}^{\beta} = \sigma_{\alpha\gamma} - (\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}) \quad (34)$$

называется *коэффициентом (удельной работой) растекания* фазы β по межфазной поверхности α / γ .

Важно: чтобы на межфазной поверхности α / γ сформировалась пленка из фазы β , коэффициент растекания должен быть неотрицательным.

Важно: при равновесии трехфазной системы коэффициент растекания не может быть положительным. Если коэффициент растекания положителен, то межфазная поверхность обязательно покроется слоем из фазы β , для снижения энергии

границы раздела α / γ и энергии системы в целом. Но тогда граница раздела α / γ должна обязательно включать фазу β . Это означает, что избыточная свободная энергия системы, относящаяся к границе раздела α / γ и приходящаяся на единицу поверхности, в точности равна $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}$ в соответствии с правилом Антонова.

Коэффициенты растекания жидкостей по поверхности воды при 20 °С

Жидкость	Коэффициент растекания, мН/м
Октан	0,22
Нитробензол	3,67
Толуол	6,82
Бензол	8,9
Хлороформ	13,0
Олеиновая кислота	24,6
Дибромэтилен	-3,19
Керосин	-13,6
Тетрахлорацетилен	-15,6

Важно: эти коэффициенты растекания относятся к *неравновесным системам*.

Межфазные натяжения $\sigma_{\alpha\beta}$ взаимно насыщенных растворов (с водой),
найденные экспериментально и рассчитанные по правилу Антонова

Жидкости	$\sigma_{\beta\gamma}$, мН/м	$\sigma_{\alpha\gamma}$, мН/м	Межфазное натяжение $\sigma_{\alpha\beta}$, мН/м	
			Эксп.	Пр. Антонова
Бензол	28,8	63,2	34,4	34,4
Эфир	17,5	28,8	10,6	10,6
Анилин	42,2	46,4	4,8	4,2
CCl ₄	26,7	70,2	43,8	43,5
Нитробензол	43,2	67,9	24,7	24,7
Амиловый спирт	21,5	26,3	4,8	4,8