

Термодинамика плоскопараллельных эмульсионных и пенных пленок

В.Г. Бабак

Всероссийский заочный институт пищевой промышленности
109803 Москва, Земляной вал, 73

В обзоре обобщены работы по термодинамике плоскопараллельных тонких жидких (эмульсионных и пенных) пленок. Проанализированы различные подходы к построению термодинамики плоских не взаимодействующих межфазных поверхностей в толстых жидких пленках (метод разделяющей поверхности Гиббса, метод слоя конечной толщины Русанова, метод Хансена), а также термодинамики плоскопараллельных тонких жидких пленок для различных моделей (мембрана нулевой толщины, мембрана конечной толщины, две взаимодействующие разделяющие (по Гиббсу) поверхности). Библиография — 56 ссылок.

Оглавление

I. Введение	14
II. Термодинамика плоских свободных межфазных поверхностей	15
III. Термодинамика плоскопараллельных тонких жидких пленок	20
IV. Заключение	24

I. Введение

Взаимодействие между частицами дисперсной фазы в эмульсиях и пенах осуществляется через тонкие прослойки — микроскопические жидкие пленки (МЖП) дисперсионной среды. Это взаимодействие определяет устойчивость и структурно-механические свойства дисперсных систем.

Несмотря на ярко выраженный неравновесный характер процессов формирования и разрушения МЖП в реальных условиях эмульгирования и пенообразования, равновесная термодинамика может служить в качестве первого приближения при описании свойств таких пленок, причем тем более точного, чем меньше скорость изменения внешних возмущающих воздействий на систему по сравнению со скоростью внутренних релаксационных процессов (гидродинамических, адсорбционных, реконформации ПАВ на межфазных границах раздела и др.) в таких пленках. При этом эффекты, связанные с неравновесностью физико-химических процессов, могут быть описаны как избытки по сравнению со стандартными эффектами в равновесной термодинамике. Это гарантирует их однозначность.

Трудность термодинамического описания микроскопических жидких пленок заключается в отсутствии общепризнанного определения понятия межфазного взаимодействия в так называемой переходной области пленки (transition region). Силы взаимодействия между поверхностями пленки в переходной области меняются по величине и знаку (рис. 1, а, б) и исчезают при выходе из пленки в объемной фазе α области Плато мениска пленки, где расклинивающее давление равно нулю (рис. 1, в). Описание взаимодействия в центральной части плоскопараллельной пленки не вызывает проблем, благодаря разработанным методам термодинамики плоскопараллельных жидких пленок.^{1–10} Однако этого нельзя

сказать о переходной области пленки, термодинамика которой разработана в недостаточной степени. В частности, отсутствуют общепризнанные представления о способе определения и описания расклинивающего давления в переходной области пленки, что приводит к неоднозначным и различающимся оценкам величины энергии взаимодействия в этой области пленки.

Если площадь, приходящаяся на переходную область пленки, составляет малую часть от площади плоскопараллельной области, то можно пренебречь вкладом энергии взаимодействия в переходной области в общую энергию взаимодействия в такой пленке. Однако при уменьшении размеров МЖП вклад в энергию взаимодействия переходной области будет значительным, и им нельзя уже пренебрегать. В последнем случае термодинамическое описание взаимодействия в МЖП проводят на основе идеализированных моделей, например, заменяя реальную пленку, имеющую

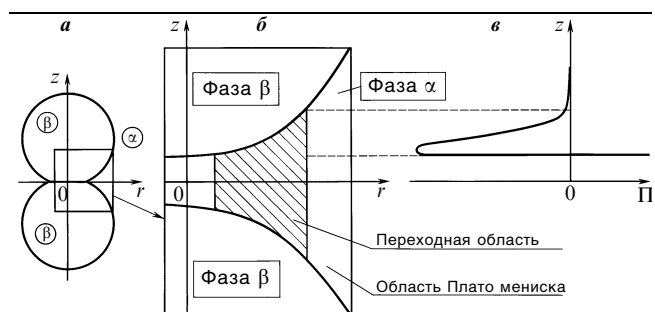


Рис. 1. К термодинамике жидких пленок (пояснения в тексте)
а — между двумя одинаковыми текучими (жидкими или газообразными) частицами фазы β в жидкой фазе α возникает симметричная микроскопическая жидкая (эмульсионная или пенная) пленка; б — в симметричной жидкой пленке различают центральную плоскопараллельную область, переходную область и область объемного мениска фазы α ; в — изотерма расклинивающего давления $\Pi(H)$ в переходной области ($H = 2z$ — локальная толщина пленки в переходной области)

В.Г.Бабак. Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии. Тел. 297-43-24.

Дата поступления 1 июля 1992 г.

сложный профиль в переходной области, на плоскопараллельную толщину H_f и радиусом r_f и две боковые поверхности, имеющие постоянную среднюю кривизну и постоянное межфазное натяжение. При этом избытки термодинамических величин относят к контактной (по Гиббсу¹¹ разделяющей) линии, отделяющей плоскопараллельную область пленки от объемной фазы α . Так, например, возникает понятие о линейном натяжении, являющемся избытком свободной энергии пленки, отнесенным к единице длины контактной линии.^{12–14}

В то же время очевидно, что использование идеализированных (по Гиббсу¹¹ референтных) термодинамических моделей, несомненно, удобное при формальном термодинамическом описании тонких жидких пленок, не решает проблемы вычисления возникающих избытков (например, линейного натяжения) в пленках. В связи с этим необходимо построение термодинамики переходной области тонких жидких пленок. Такую термодинамику можно определить как самосогласованную и замкнутую систему понятий и соотношений, устанавливающих взаимосвязь параметров, характеризующих межфазное взаимодействие в переходной области пленки (например, расклинивающее давление) и других термодинамических параметров и функций.^{13–15} Термодинамика переходной области пленки сводится к термодинамике плоскопараллельных пленок и к термодинамике свободных межфазных поверхностей в соответствующих областях определения.¹⁶

В данном обзоре обсуждаются вопросы термодинамики плоскопараллельных жидких пленок, которая является основой для построения термодинамики переходной области жидких пленок.^{13, 16, 17}

II. Термодинамика плоских свободных межфазных поверхностей

Рассмотрим кратко основные определения и положения термодинамики свободных плоских межфазных поверхностей, фактически являющейся термодинамикой толстых плоскопараллельных жидких пленок, в которых по определению ограничивающие их межфазные поверхности не взаимодействуют. Термодинамика таких поверхностей, разработанная Гиббсом,¹¹ подробно изложена в работах.^{8, 18–23}

1. Описание термодинамической системы

Рассмотрим многокомпонентную двухфазную термодинамическую систему объемом V , содержащую две жидкие α и β (или жидкую β и газообразную α) фазы, и разделяющую их

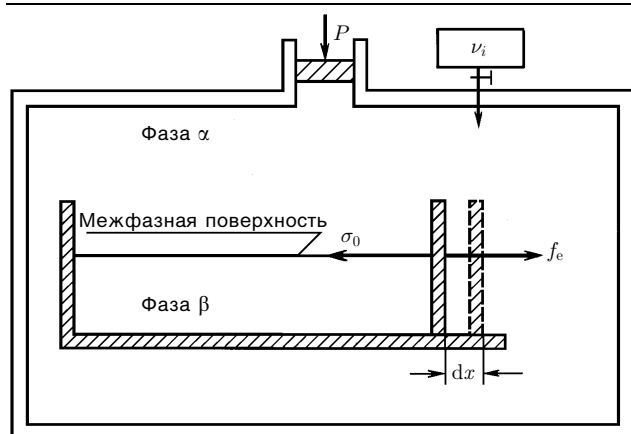


Рис. 2. Термодинамическая система, содержащая текучую (жидкую или газообразную) фазу β , жидкую фазу α и межфазную поверхность

плоскую межфазную поверхность, площадь которой $A = Ll$ (где L — длина, l — ширина, рис. 2). В равновесных условиях температура T , а также химические потенциалы μ_i i -ых компонентов ($i = 1, 2, \dots, N$; N — число компонентов) равны во всех частях рассматриваемой системы. Пренебрежем действием силы тяжести, т.е. будем считать гидростатические давления P_α и P_β в макроскопических фазах α и β соответственно одинаковыми и равными P .

Предположим, что правая стенка кюветы подвижна, на нее справа действует внешняя сила f_e , которая уравнивает силу межфазного натяжения σ_0 плоской поверхности. Химические потенциалы μ_i i -ых компонентов при необходимости могут изменяться или поддерживаться постоянными с помощью материального источника ν_i .

2. Гидростатическое описание межфазной поверхности

В рамках локальной термодинамики (которая также известна как квазиртермодинамика или микроскопическая термодинамика²¹) используется гидростатическое описание межфазной поверхности, при котором она представляется в виде анизотропной непрерывной среды, в каждом микроскопическом объеме которой выполняются основные термодинамические соотношения.^{15, 19, 21–27}

Несмотря на искусственный характер представления межфазной границы раздела в виде непрерывной среды толщиной ~ 1 нм, такое представление является внутренне согласованным, т.е. представляет собой непротиворечивую систему понятий и уравнений, и, к тому же, весьма наглядным. Чтобы записать уравнения термодинамики, необходимо определить понятие гидростатического давления в среде.

Обычно в тензор давления включают составляющие межмолекулярного взаимодействия, обусловленные тепловым движением молекул, короткодействующими (борновское отталкивание, водородные связи) и далекодействующими (ван-дер-ваальсово притяжение, электростатическое взаимодействие между двойными электрическими слоями) силами.^{28, 29} При этом механическое равновесие среды полностью определяется этим обобщенным тензором гидростатического давления и внешними (например, гравитационными) силами.

Иногда в тензор давления включают только короткодействующие межмолекулярные силы и тепловое движение, считая далекодействующие силы внешними по отношению к элементам объема среды.^{30, 32}

Условие механического равновесия среды в рамках локальной термодинамики записывается в виде^{8, 19, 21, 22, 27, 33}

$$\operatorname{div} \hat{P} = 0, \quad (1)$$

где $\hat{P}$ — обобщенный тензор гидростатического давления. В изотропной среде тангенциальные компоненты тензора дав-

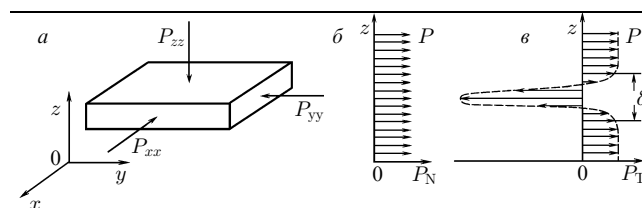


Рис. 3. Описание межфазной поверхности в локальной термодинамике

а — различные компоненты тензора гидростатического давления в системе, содержащей межфазную поверхность; **б**, **в** — зависимость компонент P_N и P_T тензора гидростатического давления от координаты z

ления равны нулю. Нормальные компоненты этого тензора равны между собой (рис. 3, а)

$$P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P \quad .$$

В непрерывной анизотропной среде, с помощью которой моделируется переходная область межфазной поверхности, тангенциальные компоненты тензора давления также равны нулю, а нормальные

$$P_{zz} = P_N(z), \quad P_{xx} = P_{yy} = P_T(z) \quad .$$

Качественная зависимость компонентов тензора давления $P_N(z)$ и $P_T(z)$ от координаты z в случае плоской межфазной поверхности представлена на рис. 3, б, в. В области объемных фаз α и β эти компоненты равны между собой: $P_N = P_T = P$. В переходном слое толщиной δ компонента P_N не изменяется и остается равной P , а $P_T(z)$ становится отрицательной и намного превышает по абсолютному значению сжимающее давление P . Отметим, что в случае искривленной межфазной поверхности компонента P_N меняется в переходном слое толщиной δ , но остается положительной (т.е. давление P_N остается сжимающим).

3. Фундаментальное уравнение системы, содержащей плоскую свободную межфазную поверхность

При перемещении подвижной боковой стенки кюветы (см. рис. 2) на dx площадь межфазной поверхности увеличивается на $dA = l dx$, и внешняя сила f_e совершает работу

$$dW_\sigma = \sigma_\theta dA \quad . \quad (2)$$

При этом объем системы V может измениться на dV , работа внешних по отношению к системе сил будет

$$dW_p = -PdV \quad . \quad (3)$$

Кроме того, в результате адсорбции на вновь образованной поверхности число молей N_i i -х компонентов изменится на dN_i , при этом совершается работа

$$dW_\mu = \sum_i \mu_i dN_i \quad . \quad (4)$$

Таким образом, свободная энергия Гельмгольца системы изменится на

$$dF = -SdT + \sum_i \mu_i dN_i - PdV + \sigma_\theta dA \quad , \quad (5)$$

где S — энтропия системы. Уравнение (5) называется фундаментальным уравнением системы, содержащей плоскую свободную межфазную поверхность.

При исследовании механического равновесия и энергетических свойств жидких пленок удобно оперировать интенсивными переменными T и μ_i вместо T и N_i . Поэтому вместо свободной энергии Гельмгольца F используют большой термодинамический потенциал

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i \quad ,$$

дифференцируя который и комбинируя найденное выражение с (5), получают фундаментальное уравнение рассматриваемой системы в виде

$$d\Omega = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i - PdV + \sigma_\theta dA \quad . \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) вытекают следующие определения межфазного натяжения σ_0 для плоской свободной межфазной поверхности:

$$\sigma_0 = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{T, V, N_i} = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right|_{T, V, \mu_i} \quad . \quad (7)$$

4. Термодинамическое описание межфазной поверхности

Описание межфазной поверхности проводится на основе различных термодинамических моделей. Наибольшее распространение получил метод избытков Гиббса, основанный на моделировании межфазной поверхности так называемой разделяющей поверхностью, т.е. воображаемой поверхностью нулевой толщины, но характеризующейся конечными значениями поверхностной энергии, энтропии, массы и т.д. Этот метод удобен и для тонких жидких пленок.

Метод слоя конечной толщины, разработанный Русановым^{18, 19}, Хансеном³⁴, и получивший дальнейшее развитие в работах Мотомуры³⁵, Маркина, Волкова³⁶ и других, удобен для описания физико-химических свойств адсорбционных слоев ПАВ. В то же время этот метод для взаимодействующих межфазных поверхностей в тонких жидких пленках не используется.

Ниже приводятся краткие характеристики этих методов с точки зрения возможности их распространения на тонкие жидкие пленки.

а. Метод разделяющей поверхности

Данный метод основан на том, что реальную систему объемом V , содержащую межфазную поверхность толщиной δ (рис. 4, а), заменяют идеализированной моделью, представляющей собой две референтные фазы α и β , отделенные одна от другой разделяющей поверхностью нулевой толщины, причем

$$V = V_\alpha + V_\beta \quad , \quad (8)$$

где $V_\alpha = Al_\alpha$ и $V_\beta = Al_\beta$ — объемы референтных фаз. Экстенсивные параметры, локальные плотности которых резко изменяются в переходной области, представляют в виде суммы объемных частей и поверхностных избытков

$$S = S_\alpha + S_\beta + S_s \quad , \quad (9)$$

$$N_i = N_{i\alpha} + N_{i\beta} + N_{is} \quad , \quad (10)$$

$$\Omega = \Omega_\alpha + \Omega_\beta + \Omega_s \quad , \quad (11)$$

где S_α и S_β , $N_{i\alpha}$ и $N_{i\beta}$, Ω_α и Ω_β — соответственно объемные значения энтропии, числа молей i -х компонентов и большого термодинамического потенциала для референтных фаз α и β , а S_s , N_{is} и Ω_s — избытки этих величин со стороны референтных фаз, отнесенные к разделяющей поверхности.

Фундаментальное уравнение для плоской свободной разделяющей поверхности. Подставив выражения (8)–(11) в фундаментальное уравнение для системы (6), получим

$$d\Omega = d\Omega_\alpha + d\Omega_\beta + d\Omega_s \quad , \quad (12)$$

где

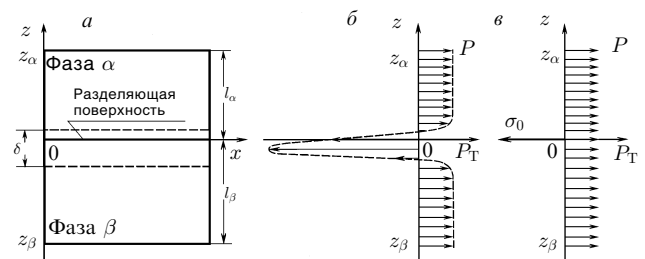


Рис. 4. К методу разделяющей поверхности (по Гиббсу) в термодинамике плоской свободной межфазной поверхности
а — открытая система, содержащая межфазную поверхность; б — зависимость компоненты P_T тензора гидростатического давления от z ; в — результат замены межфазной поверхности на разделяющую

$$d\Omega_\alpha = -S_\alpha dT - \sum_i N_{i\alpha} d\mu_i - PdV_\alpha, \quad (13)$$

$$d\Omega_\beta = -S_\beta dT - \sum_i N_{i\beta} d\mu_i - PdV_\beta, \quad (14)$$

$$d\Omega_s = -S_s dT - \sum_i N_{is} d\mu_i + \sigma_0 dA. \quad (15)$$

Уравнения (13)–(15) являются фундаментальными для референтных фаз α , β и плоской разделяющей поверхности соответственно.

Описанный метод избытков Гиббса позволяет выделить из фундаментального уравнения системы, содержащей плоскую межфазную поверхность, так называемую поверхностную часть, т.е. уравнение (15), которое описывает термодинамические свойства разделяющей поверхности. Следует, однако, иметь в виду, что избытки S_s и N_{is} зависят от локализации разделяющей поверхности, способ проведения которой должен быть специально оговорен для однозначного термодинамического описания разделяющей поверхности. В то же время, при постоянных T и μ_i , межфазное натяжение σ_0 , определяемое соотношением

$$\sigma_0 = \left. \frac{\partial \Omega_s}{\partial A} \right|_{T, \mu_i}, \quad (16)$$

не зависит от локализации межфазной поверхности, так же, как и избыток большого термодинамического потенциала Ω_s . Действительно, учитывая, что Ω_s является однородной функцией первого порядка относительно экстенсивного параметра A при постоянных интенсивных параметрах T и μ_i , и применяя теорему Эйлера к уравнению (15), получим

$$\Omega_s = \sigma_0 A. \quad (17)$$

Отметим в связи с этим, что в силу инвариантности функции Ω_s относительно выбора разделяющей поверхности, ее использование для термодинамического описания межфазной поверхности является более предпочтительным по сравнению со свободной энергией Гельмгольца, избыток которой

$$F_s = \sigma_0 A + N_i \mu_i \quad (18)$$

зависит от положения разделяющей поверхности.

Уравнение Гиббса – Дюгема. Дифференцируя (17) и комбинируя его с (15), получим известное уравнение Гиббса – Дюгема для плоской свободной разделяющей поверхности

$$d\sigma_0 = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (19)$$

где $S_s = S_s/A$ и $\Gamma_i = N_{is}/A$ — удельные избытки энтропии и числа молей (адсорбции) i -го компонента, отнесенные к разделяющей поверхности.

Если применить процедуру получения уравнения Гиббса – Дюгема к большому термодинамическому потенциалу системы Ω , содержащему плоскую свободную межфазную поверхность (см. уравнение (6)), то получим следующее выражение³⁵:

$$Ad\sigma_0 = -SdT - \sum_i N_i d\mu_i + VdP. \quad (20)$$

Гидростатическое представление межфазного натяжения. В рамках представлений локальной термодинамики можно выразить силу f , с которой система действует на элемент площади поверхности $\Delta A = z_\alpha z_\beta l$ (где $l = 1$) подвижной стенки (см. рис. 4, а), через компоненту $P_T(z)$ тензора давления в виде соотношения (рис. 4, б)

$$f = \int_{z_\beta}^{z_\alpha} P_T(z) dz. \quad (21)$$

При замене реальной системы на идеализированную,

содержащую две референтные фазы α и β и разделяющую поверхность, соответствующая сила f^{id} (рис. 4, в) будет

$$f^{\text{id}} = \int_{z_\beta}^{z_\alpha} P dz - \sigma_0. \quad (22)$$

Минус перед σ_0 отражает направление действия межфазного натяжения.

Из условия механической эквивалентности реальной и идеализированной систем, т.е. из условия $f = f^{\text{id}}$, получаем известную формулу Баккера³⁷ для межфазного натяжения плоской свободной разделяющей поверхности

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} [P - P_T(z)] dz, \quad (23)$$

где пределы интегрирования заменены на бесконечность, учитывая, что вне переходной области толщиной δ имеет место равенство $P_T(z) = P$.

Влияние давления на межфазное натяжение. Согласно Гиббсу¹¹, производная $(\partial \sigma_0 / \partial P)_T$ представляет собой уменьшение объема, связанное с удельным расширением межфазной поверхности. Такая интерпретация зависимости $\sigma_0(P)$, по-видимому, проистекает из уравнения Гиббса – Дюгема (20), которое может быть преобразовано к виду

$$d\sigma_0 = -\frac{S}{A} dT - \left(\frac{\Gamma_1}{n_{1\alpha}} \frac{1 - \varphi_2}{1 - \varphi_1 \varphi_2} + \frac{\Gamma_2}{n_{2\beta}} \frac{1 - \varphi_1}{1 - \varphi_1 \varphi_2} \right) dP + \sum_{i=3}^N \left(\frac{\Gamma_1}{n_{1\alpha}} \frac{n_{i\alpha} - \varphi_2 n_{2\beta}}{1 - \varphi_1 \varphi_2} + \frac{\Gamma_2}{n_{2\beta}} \frac{n_{i\beta} - \varphi_1 n_{1\alpha}}{1 - \varphi_1 \varphi_2} - \Gamma_i \right) d\mu_i \quad (24)$$

путем исключения интенсивных параметров μ_1 и μ_2 (предполагается, что компоненты $i = 1$ и $i = 2$ соответствуют молекулам воды и масла), где $n_{i\alpha} = N_{i\alpha}/V_\alpha$ и $n_{i\beta} = N_{i\beta}/V_\beta$, $\varphi_1 = n_{1\beta}/n_{1\alpha}$; $\varphi_2 = n_{2\alpha}/n_{2\beta}$. Если рассмотреть двухкомпонентную систему, в которой оба компонента взаимно не растворимы, например, $n_{1\beta} = 0$ и $n_{2\alpha} = 0$, то из уравнения (24) получим³⁸

$$\left. \frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right|_T = - \left(\frac{\Gamma_1}{n_{1\alpha}} + \frac{\Gamma_2}{n_{2\beta}} \right). \quad (25)$$

Если разделяющая поверхность выбрана таким образом, чтобы или $\Gamma_1 = 0$, или $\Gamma_2 = 0$, то из (25) получим

$$\left. \frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \right|_T = - \frac{\Gamma_2}{n_{2\beta}} = - \frac{\Gamma_1}{n_{1\alpha}}. \quad (26)$$

Поскольку $v_1 = 1/n_{1\alpha}$ и $v_2 = 1/n_{2\beta}$ являются мольными объемами компонентов 1 и 2 соответственно, а величины Γ_1 и Γ_2 имеют размерность моль/м² то правая часть уравнения (26) имеет размерность м³/м² и, по-видимому, поэтому интерпретирована Гиббсом¹¹ как уменьшение объема, связанное с удельным расширением межфазной поверхности.

Вместе с тем следует отметить, что, поскольку знаки Γ_1 и Γ_2 заранее не известны, нельзя сказать, будет ли межфазное натяжение σ_0 увеличиваться или уменьшаться при увеличении P . То же самое относится и к удельному изменению объема межфазной поверхности.

Экспериментальные результаты по измерению зависимости $\sigma_0(P)$ противоречивы: в³⁹ получено отрицательное значение $(\partial \sigma_0 / \partial P)_T$, равное $-0.07 \text{ \AA}$ для системы бензол–вода;³⁸ в^{40–42} для системы гексан–вода найдено положительное значение $(\partial \sigma_0 / \partial P)_T \simeq +0.025 \text{ \AA}$, которое уменьшается до $+0.01 \text{ \AA}$ при добавлении в систему тетрадеканол.³⁵ Из уравнения (23) следует, что при увеличении давления межфазное натяжение не должно изменяться, если межфазный слой является жидкоподобным. В этом случае увеличение давления передается по всем направлениям без изменения, т.е. и P , и $P_T(z)$ увеличатся на одно и то же значение, и интеграл (23) не изменится.

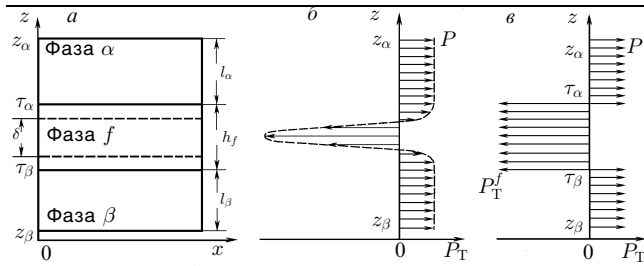


Рис. 5. К методу слоя конечной толщины в термодинамике плоской свободной межфазной поверхности
а — открытая система, содержащая межфазную поверхность; **б** — зависимость компоненты P_T тензора гидростатического давления от z ; **в** — результат замены межфазной поверхности на слой конечной толщины

В то же время, когда структура слоя такова, что он проявляет «твердоподобные» свойства, увеличение σ_0 при повышении давления P будет вызвано эффектом «экранирования». Действительно, если предположить, что увеличение давления dP совершенно не передается на узкий переходный межфазный слой (см. рис. 4), то глубина минимума на кривой $P_T(z)$ не изменится, и внешняя сила, действующая на подвижную стенку справа, возрастет. В этом случае, производная $(\partial\sigma_0/\partial P)_T$ имеет физический смысл толщины межфазного слоя. Если межфазный слой структурирован, но не настолько, чтобы его можно было считать «твердообразным», то эффективная толщина

$$h_f = \left(\frac{\partial\sigma_0}{\partial P} \right)_T \quad (27)$$

будет меньше δ .

В связи с предложенной интерпретацией влияния гидростатического давления P на межфазное натяжение σ_0 , отметим, что результаты Мотомуры с соавт.^{35, 40–42} согласуются с выводом о том, что σ_0 должно увеличиваться с ростом P для двухкомпонентной системы. В работе⁴² показано, что в случае системы вода–гексан–октадеканол имеет место уменьшение межфазного натяжения σ_0 с ростом P , причем довольно значительное $((\partial\sigma_0/\partial P)_T = -2\text{Å})$, при фазовом переходе от растянутых монослоев октадеканола к конденсированным (т.е. «твердообразным»). Этот результат противоречит предложенной интерпретации влияния P на σ_0 .

6. Метод слоя конечной толщины

Данный метод^{8, 18, 19} основан на замене реальной системы объемом V , содержащей плоскую межфазную поверхность, на идеализированную, включающую две референтные фазы α и β объемами $V_\alpha^f = l_\alpha A$ и $V_\beta^f = l_\beta A$ соответственно (рис. 5, а), разделяющий их слой толщиной h_f и объемом $V_f = h_f A$, т.е.

$$V = V_\alpha + V_\beta + V_f \quad (28)$$

Экстенсивные параметры S , N_i и Ω также представляются в виде суммы соответствующих объемных частей, относящихся к референтным фазам α и β , и избытков S_f , N_{if} и Ω_f , отнесенных к объему V_f слоя конечной толщины, т.е.

$$S = S_\alpha + S_\beta + S_f \quad (29)$$

$$N_i = N_{i\alpha} + N_{i\beta} + N_{if} \quad (30)$$

$$\Omega = \Omega_\alpha + \Omega_\beta + \Omega_f \quad (31)$$

Фундаментальное уравнение слоя конечной толщины. Подставив (28)–(31) в фундаментальное уравнение системы (6), получим

$$d\Omega = d\Omega_\alpha + d\Omega_\beta + d\Omega_f \quad (32)$$

где

$$d\Omega_\alpha = -S_\alpha dT - \sum_i N_{i\alpha} d\mu_i - P dV_\alpha \quad (33)$$

$$d\Omega_\beta = -S_\beta dT - \sum_i N_{i\beta} d\mu_i - P dV_\beta \quad (34)$$

$$d\Omega_f = -S_f dT - \sum_i N_{if} d\mu_i - P dV_f + \sigma_0 dA \quad (35)$$

Уравнения (33)–(35) являются фундаментальными для референтных фаз α , β и слоя конечной толщины соответственно.

Гидростатическое описание слоя конечной толщины. Сила f , с которой реальная система действует на подвижную стенку, описывается соотношением (21). Для описания силы f^{id} , с которой идеализованная система, содержащая слой конечной толщины h_f , действует на тот же элемент поверхности стенки, следует уточнить представление о слое. Если считать слой однородным по толщине образованием, характеризующимся постоянными объемными плотностями термодинамических величин, например энтропии

$$s_f = \frac{S_f}{V_f} \quad (36)$$

и числа молей i -го компонента

$$n_i = \frac{N_{if}}{V_f} \quad (37)$$

но анизотропным по механическим свойствам (например, растянутым под действием давления $P_T^f = P_{xx} = P_{yy}$ (рис. 5, в), то силу f^{id} можно записать в виде

$$f^{\text{id}} = \int_{z_\beta}^{\tau_\beta} P dz + \int_{\tau_\beta}^{\tau_\alpha} P_T^f dz + \int_{\tau_\alpha}^{z_\alpha} P dz \quad (38)$$

где τ_α и τ_β — координаты верхней и нижней поверхностей слоя, причем $h_f = \tau_\alpha - \tau_\beta$. Из условия механической эквивалентности системы $f = f^{\text{id}}$ с учетом (23) получим

$$P_T^f h_f = P h_f - \sigma_0 \quad (39)$$

Подставив (39) в (35), найдем фундаментальное уравнение для слоя конечной толщины

$$d\Omega_f = -S_f dT - \sum_i N_{if} d\mu_i - P A dh_f - P_T^f h_f dA \quad (40)$$

Если считать, что однородный по толщине слой объемом V_f является жидкой фазой, то предположение об анизотропии его свойств необоснованно (в жидкой фазе действует изотропное давление P). В этом случае мы вынуждены ввести в рассмотрение две разделяющие поверхности⁴³, к которым будем относить избыток давления P_T^f , считая давление в слое изотропным и равным P . Отметим, что избытки других термодинамических величин отнесены к слою толщиной h_f , т.е. к двум разделяющим поверхностям отнесен только избыток давления, который назовем межфазным натяжением σ_0 .

При таком представлении слоя конечной толщины действующая на элемент поверхности подвижной стенки сила

$$f^{\text{id}} = \int_{z_\alpha}^{\tau_\beta} P dz - \sigma_0 \quad (41)$$

Из условия механической эквивалентности систем $f = f^{\text{id}}$ получим выражение для σ_0 , совпадающее по форме с (23). Однако в этом случае подразумевается, что обе разделяющие поверхности эквивалентны по механическим свойствам (если различие между ними не оговаривается особо), т.е. считается

$$\sigma_0 = \sigma_{0\alpha} + \sigma_{0\beta} \quad (42)$$

где $\sigma_{0\alpha}$ и $\sigma_{0\beta}$ — межфазные натяжения разделяющих поверхностей конечной толщины.

Метод Хансена. Хансен³⁴ предложил модифицированный метод слоя конечной толщины для описания систем с плоской межфазной поверхностью. Он использовал модель слоя, содержащего жидкую фазу и две разделяющие поверхности, которые проводят таким образом, чтобы величины адсорбции Γ_1 и Γ_2 компонентов, являющихся растворителями для фаз α и β соответственно, были равны нулю. Расстояние между такими разделяющими поверхностями с координатами τ_α^H и τ_β^H равно

$$\tau^H = \tau_\alpha^H - \tau_\beta^H. \quad (43)$$

Применяя к (33)–(35) процедуру получения уравнений типа Гиббса — Дюгема, соответственно найдем

$$s_\alpha dT + n_{1\alpha} d\mu_1 + n_{2\alpha} d\mu_2 + \sum_{i=3}^N n_{i\alpha} d\mu_i = dP, \quad (44)$$

$$s_\beta dT + n_{1\beta} d\mu_1 + n_{2\beta} d\mu_2 + \sum_{i=3}^N n_{i\beta} d\mu_i = dP, \quad (45)$$

$$-d\sigma_0 = \frac{S_f}{A} dT + \tau^H n_{1f} d\mu_1 + \tau^H n_{2f} d\mu_2 + \sum_{i=3}^N \frac{N_{if}}{A} d\mu_i - \tau^H dP, \quad (46)$$

где $n_{1\alpha} = N_{1\alpha}/V_\alpha$; $n_{i\beta} = N_{i\beta}/V_\beta$; $n_{if} = N_{if}/V_f$; $V_f = A\tau^H$; $s_{\alpha,\beta} = S_{\alpha,\beta}/V_{\alpha,\beta}$.

Полагая, что $n_{1f} = n_{1\beta}$, $n_{2f} = n_{2\alpha}$, что равносильно условиям $\Gamma_1 = 0$ и $\Gamma_2 = 0$ и $\varphi_1 = n_{1\beta}/n_{1\alpha}$ и $\varphi_2 = n_{2\alpha}/n_{2\beta}$, из (44)–(46) получим

$$d\sigma_0 = -s_f dT + \frac{(1 - \varphi_1)(1 - \varphi_2)}{1 - \varphi_1 \varphi_2} \tau^H dP - \sum_{i=3}^N \left[\Gamma_i - \frac{\varphi_1(n_{i\alpha} - \varphi_2 n_{i\beta}) + \varphi_2(n_{i\beta} - \varphi_1 n_{i\alpha})}{1 - \varphi_1 \varphi_2} \right] d\mu_i, \quad (47)$$

где $\Gamma_i = N_{if}/A$, $s_f = S_f/A$.

В случае двухкомпонентной системы из уравнения (47) вытекает следующее соотношение:

$$d\sigma_0 = -s_f dT + \frac{(1 - \varphi_1)(1 - \varphi_2)}{1 - \varphi_1 \varphi_2} \tau^H dP, \quad (48)$$

которое для взаимно нерастворимых компонентов (например, для компонента 1, образующего фазу α , и компонента 2, образующего фазу β) с учетом условия $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$, превращается в соотношение

$$d\sigma_0 = -s_f dT + \tau^H dP. \quad (49)$$

В этом случае^{34, 35} расстояние между разделяющими поверхностями, для которых $\Gamma_1 = 0$ и $\Gamma_2 = 0$

$$\tau^H = \frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \Big|_T, \quad (50)$$

что совпадает с результатом, полученным Гудом и Баффом.³⁸ Найденное выражение согласуется с выводом Гиббса¹¹, который отмечал, что производная $(\partial \sigma_0 / \partial P)_T$ характеризует расстояние между двумя эквимолекулярными поверхностями. Сравнив уравнение (50) с выражением (26), получим

$$\tau^H = - \frac{\Gamma_2}{n_{2\beta}} \Big|_{\Gamma_1=0} = - \frac{\Gamma_1}{n_{1\alpha}} \Big|_{\Gamma_2=0}. \quad (51)$$

В случае трехкомпонентной системы (например, вода—масло—ПАВ) при дополнительном условии взаимной нерастворимости масла и воды из уравнения (47) вытекает следующее соотношение:^{34, 35}

$$d\sigma_0 = -s_f dT - \Gamma_3 d\mu_3 + \tau^H dP. \quad (52)$$

При таком представлении слой толщиной τ^H заполнен только компонентом 3 (т.е. ПАВ) и может рассматриваться

как фаза. Обратим внимание на то, что величина τ^H , определенная соотношением (43), может быть отрицательной (даже в отсутствие ПАВ или при постоянном μ_3), тогда представление о слое конечной толщины τ^H , заполненном ПАВ, не будет столь наглядным. В частности, в работе⁴² для системы вода—гексан—октадеканол получено, что σ_0 уменьшается от 35 до 25 мДж/м² при увеличении P от 10⁵ Па до 50 МПа при постоянной молярной доле ПАВ в масле $x_3 = 2,21 \cdot 10^{-3}$. Поскольку при увеличении давления химический потенциал μ_3 изменяется, Мотомура³⁵ предложил перейти к переменным T , P и x_3 (молярной доле компонента 3 в одной из фаз) путем замены в уравнении (52) μ_3 на x_3 согласно соотношению

$$d\mu_3 = \frac{\partial \mu_3}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_3}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} dx_3. \quad (53)$$

Тогда вместо уравнения (52) получим при постоянной температуре T

$$d\sigma_0 = \left(\tau^H - \Gamma_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial P} \right) dP - \Gamma_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} dx_3. \quad (54)$$

Если растворитель для ПАВ идеальный, можно записать³⁵

$$\mu_3 = \mu_3^0(T, P) + RT \ln x_3, \quad (55)$$

а вместо уравнения (54)

$$d\sigma_0 = \left(\tau^H - \Gamma_3 \frac{\partial \mu_3^0}{\partial P} \right) dP - RT \Gamma_3 d \ln x_3, \quad (56)$$

где μ_3^0 — стандартное значение химического потенциала μ_3 , т.е. его значение при $x_3 = 1$. Поскольку $\partial \mu_3^0 / \partial P$ можно интерпретировать как объем одной молекулы ПАВ, равный $\sim 10^{-29}$ м³, а адсорбция Γ_3 составляет $\sim 10^{-6}$ моль/м², произведение $\Gamma_3 (\partial \mu_3^0 / \partial P)$ в (56) увеличивается от 0 до ~ 1 А при увеличении x_3 от 0 до значения, отвечающего монослою ПАВ на межфазной поверхности.

Если при увеличении x_3 толщина слоя τ^H не изменяется, то величина

$$\tau_*^H = \tau^H - \Gamma_3 \frac{\partial \mu_3}{\partial P} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial P} \Big|_{T, x_3} \quad (57)$$

должна уменьшаться с ростом x_3 , что и обнаружено Мотомурой с соавт.^{35, 40–42} для тетрадеканола и октадеканола. Однако для водорастворимого ПАВ (NaDDS) значение τ_*^H не меняется⁴¹ с ростом x_3 , что может свидетельствовать об одновременном росте τ^H в уравнении (57). Кроме того, для октадеканола обнаружено скачкообразное уменьшение τ_*^H от положительных $\sim +0.2$ до отрицательных ~ -0.2 значений при определенном критическом давлении P , что связывается авторами работ^{35–41} с фазовым переходом внутри адсорбционного слоя ПАВ.

Таким образом, метод слоя конечной толщины, в частности метод Хансена, усовершенствованный Мотомурой,³⁵ позволяет сделать определенные выводы относительно структуры межфазных (адсорбционных) слоев. В то же время механизм влияния гидростатического давления P на межфазное натяжение σ_0 не вполне ясен. Например, из уравнения (49) следует, что слой толщиной τ^H является «твердообразным» (если пользоваться представлениями локальной термодинамики), т.е. увеличение давления в объеме не передается на контактирующую с этим слоем подвижную стенку (см. рис. 2). Межфазный слой толщиной τ^H как бы экранирует стенку от внешнего давления, а повышение давления dP приводит к увеличению межфазного натяжения на $d\sigma_0 = \tau^H dP$. Уменьшение σ_0 с ростом P в рамках локальной термодинамики оказывается трудно представить, так как неясно, почему увеличение давления в этом случае приводит к сильному снижению глубины минимума кривой $P_T(z)$ (см. рис. 3), которое больше, чем увеличение P в системе.

III. Термодинамика плоскопараллельных тонких жидких пленок

1. Определение термодинамической системы, включающей тонкую жидкую пленку

Рассмотрим систему (рис. 6), включающую плоскопараллельную жидкую пленку площадью A , закрепленную на жесткой рамке, которая может без трения перемещаться под действием внешней силы f_e ^{10, 13, 44}. Пленка находится в механическом равновесии с окружающей ее текучей (жидкой или газообразной) фазой β и жидкой фазой α , из которой она образована. Химические потенциалы μ_i i -ых компонентов равны во всех фазах системы и в пленке. Внешняя сила f_e уравнивается натяжением пленки γ . К левому поршню приложена сила f_α , с помощью которой контролируется давление P_α внутри фазы α в этом поршне. Химические потенциалы (число молей компонентов) могут варьироваться с помощью материального источника ν_i .

Параллельно также рассматривается открытая подсистема объемом V (см. рис. 6), содержащая фазу β и элемент пленки, и находящаяся в тепловом, материальном и механическом равновесии с рассмотренной выше системой.

2. Фундаментальное уравнение системы, содержащей тонкую жидкую пленку

Если переменными параметрами системы являются температура T , объем системы V , площадь пленки A и число молей N_i i -го компонента, то фундаментальное уравнение такой системы запишется в виде^{4, 9, 10, 13, 45}

$$dF = -SdT - P_\beta dV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA.$$

В переменных T , V , μ_i , A фундаментальное уравнение системы будет иметь вид^{13, 16, 46, 47}

$$d\Omega = -SdT - P_\beta dV - \sum_i N_i d\mu_i + \gamma dA, \quad (58)$$

где $\Omega = F - \sum \mu_i N_i$ — большой термодинамический потенциал, F — свободная энергия Гельмгольца системы.

3. Мембранная модель тонкой жидкой пленки

По аналогии с подходом Гиббса¹¹ к термодинамическому описанию свободных межфазных поверхностей Дерягин с соавт.^{1, 2} развили термодинамику тонких жидких пленок, используя в качестве референтной термодинамической модели пленки мембрану нулевой толщины, относительно кото-

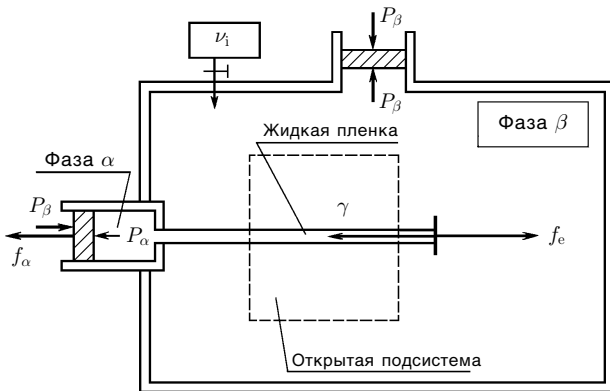


Рис. 6. Закрытая система, включающая текучую (жидкую или газообразную) фазу β и плоскопараллельную жидкую пленку, образованную из жидкой фазы α

рой они определяли избытки термодинамических величин.

В рамках такой модели объем системы V равен объему референтной фазы β , т.е. $V_\beta = V$, причем условно считается, что

$$N_i = N_{i\beta} + \tilde{N}_{if}, \quad (59)$$

$$S = S_\beta + \tilde{S}_f, \quad (60)$$

где $N_{i\beta}$ и S_β — число молей компонента i и энтропия референтной фазы β , $\tilde{N}_{if}$ и $\tilde{S}_f$ — соответствующие избытки этих величин со стороны референтной фазы β , отнесенные к мембране. Свободная энергия системы Ω также представляется в виде суммы

$$\Omega = \Omega_\beta + \tilde{\Omega}_f, \quad (61)$$

где Ω_β и $\tilde{\Omega}_f$ — свободная энергия референтной фазы β и избыток свободной энергии, отнесенный к мембране, соответственно.

Фундаментальное уравнение системы (58) запишется в виде

$$d\Omega = d\Omega_\beta + d\tilde{\Omega}_f, \quad (62)$$

где

$$d\Omega_\beta = -S_\beta dT - P_\beta dV_\beta - \sum_i N_{i\beta} d\mu_i \quad (63)$$

— фундаментальное уравнение референтной фазы β ,

$$d\tilde{\Omega}_f = -\tilde{S}_f dT - \sum_i \tilde{N}_{if} d\mu_i + \gamma dA \quad (64)$$

— фундаментальное уравнение для мембраны.

а. Гидростатическое давление в тонкой жидкой пленке

Тонкая жидкая пленка не может рассматриваться как фаза, поскольку внутри нее, так же как и внутри переходной области межфазной поверхности, интенсивные термодинамические параметры (такие, как давление, плотности вещества, внутренней энергии, энтропии и др.) резко изменяются в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. В рамках локальной термодинамики^{26–29, 47, 48} тонкие жидкие пленки представляются в виде анизотропной среды, в каждом микроскопическом объеме которой постулируется выполнение основных термодинамических соотношений. В частности, постулируется выполнение условия механического равновесия (1), причем в изотропной среде тангенциальные компоненты тензора гидростатического давления $\hat{P}$ равны нулю, а нормальные компоненты P_{xx} , P_{yy} и P_{zz} равны гидростатическому давлению P в изотропной среде. Внутри жидкой пленки, так же как и внутри межфазных поверхностей (см. рис. 3), тангенциальные компоненты равны нулю, а нормальные компоненты (рис. 7, а)

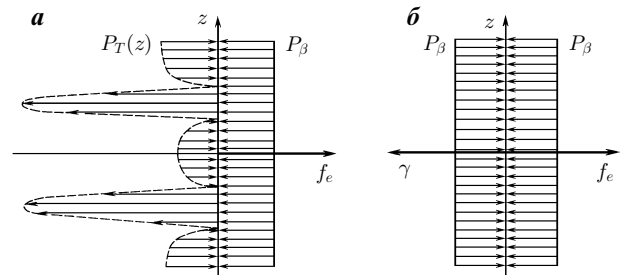


Рис. 7. К мембранной модели жидкой пленки

а — равновесие участка вертикальной плоскости держателя пленки под действием внешней силы f_e и гидростатического давления P_β , действующих справа, и локального давления $P_T(z)$, действующего со стороны пленки слева; б — результат замены пленки на мембрану нулевой толщины

$$P_{xx} = P_{yy} = P_T(z) , \quad (65)$$

$$P_{zz} = P_N = P . \quad (66)$$

В случае плоскопараллельной тонкой жидкой пленки компонента тензора давления P_N не зависит от координаты z . Внутри искривленных тонких жидких пленок постоянной толщины давление P_N меняется, оставаясь тем не менее сжимающим (положительным).

6. Натяжение пленки

Натяжение пленки γ в мембранном подходе понимается как удельный, отнесенный к единице длины, избыток давления $P_T(z)$ по сравнению с изотропным гидростатическим давлением P_β в референтной фазе β , действующий в направлении сокращения площади пленки^{7, 9, 26–29, 45, 47, 48}

$$\gamma = - \int_{-\infty}^{+\infty} [P_T(z) - P_\beta] dz = - \int_{-\infty}^{+\infty} [P_T(z) - P_N] dz , \quad (67)$$

где интегрирование по z ведется в области неоднородности пленки, а минус перед интегралом выбран в соответствии с определением натяжения пленки как силы, стремящейся сократить длину пленки.

На рис. 7, б показано, что при мембранном подходе на плоскость, ограничивающую систему справа, действует давление P_β , направленное вправо, и натяжение пленки γ , направленное влево. Эти силы уравниваются действующими справа на плоскость силой давления P_β и внешней силой f_e , направленной вправо. Таким образом, удельная сила (отнесенная к единице длины пленки) равна по величине натяжению пленки γ .

Из фундаментального уравнения (64) вытекает следующее определение натяжения пленки:

$$\gamma = \left. \frac{\partial \tilde{\Omega}_f}{\partial A} \right|_{\mu_i, T} , \quad (68)$$

$$\gamma = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right|_{\mu_i, T, V_\beta} . \quad (69)$$

Это фактически означает, что растяжение пленки происходит при неподвижном поршне цилиндра, содержащего фазу α (при этом объем фазы β также поддерживается постоянным).

4. Модель пленки, основанная на представлении о двух разделяющих поверхностях

Термодинамика тонких жидких пленок, основанная на таком представлении, впервые разработана Русановым^{3–5, 8}, а дальнейшее развитие получила в работах^{6, 7, 9, 16, 17, 44–47}.

В такой модели тонкая жидкая пленка представляется в виде тонкого слоя референтной фазы α конечной толщины H ,

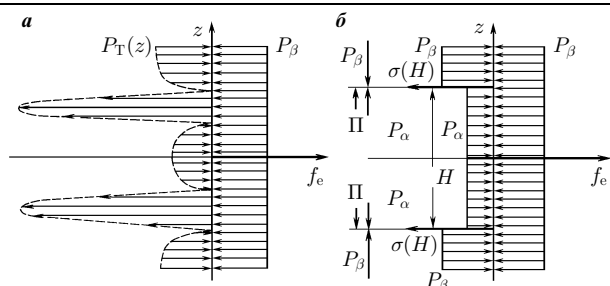


Рис. 8. К модели жидкой пленки, основанной на представлении о двух разделяющих поверхностях. а — равновесие держателя пленки под действием $P_T(z)$, P_β и f_e ; б — результат замены пленки на идеализированную модель, образованную двумя взаимодействующими разделяющими поверхностями и слоем фазы α толщиной H

отделенного от внешней референтной фазы β разделяющими (по Гиббсу) поверхностями (рис. 8). Объем открытой подсистемы V равен сумме объемов референтных фаз β и α , из которой получена пленка,

$$V = V_\beta + V_\alpha . \quad (70)$$

При этом $V_\alpha = V_f$ и $dV_\alpha = -dV_\beta$ (если $V = \text{const}$), а также выполняется соотношение

$$dV_f = dV_\alpha = AdH + HdA . \quad (71)$$

Большой термодинамический потенциал системы Ω запишется теперь в виде суммы

$$\Omega = \Omega_\beta + \Omega_\alpha + \tilde{\Omega}_s , \quad (72)$$

где Ω_β и Ω_α — значения свободной энергии для референтных фаз β и α соответственно, $\tilde{\Omega}_s$ — избыток большого термодинамического потенциала со стороны референтных фаз β и α , отнесенный к двум разделяющим поверхностям.

Фундаментальное уравнение системы запишется в виде

$$d\Omega = d\Omega_\beta + d\Omega_\alpha + d\tilde{\Omega}_s , \quad (73)$$

где фундаментальные уравнения для фаз β и α соответственно имеют вид

$$d\Omega_\beta = -S_\beta dT - \sum_i N_{i\beta} d\mu_i - P_\beta dV_\beta , \quad (74)$$

$$d\Omega_\alpha = -S_\alpha dT - \sum_i N_{i\alpha} d\mu_i - P_\alpha dV_\alpha , \quad (75)$$

где P_α — давление в фазе α , которое является референтным для пленки,

$$S = S_\beta + S_\alpha + \tilde{S}_s , \quad (76)$$

$$N_i = N_{i\beta} + N_{i\alpha} + \tilde{N}_{is} , \quad (77)$$

причем $\tilde{S}_s$ и $\tilde{N}_{is}$ являются теперь избытками энтропии и числа молей компонента i соответственно со стороны референтных фаз β и α относительно двух разделяющих поверхностей.

Из уравнений (58), (70), (73)—(77) получается фундаментальное уравнение для двух взаимодействующих разделяющих поверхностей пленки^{13, 16, 47}

$$d\tilde{\Omega}_s = -\tilde{S}_s dT - \sum_i \tilde{N}_{is} d\mu_i - (P_\beta - P_\alpha) dV_\alpha + \gamma dA . \quad (78)$$

С учетом соотношения (71), а также определения расклинивающего давления^{28, 29}

$$\Pi = P_\beta - P_\alpha \quad (79)$$

и определения^{5, 8, 17, 44} межфазного натяжения $\sigma(H)$ в пленке толщиной H

$$\gamma = 2\sigma + \Pi H \quad (80)$$

получаем фундаментальное уравнение для взаимодействующих разделяющих поверхностей¹⁶

$$d\tilde{\Omega}_s = -\tilde{S}_s dT - \sum_i \tilde{N}_{is} d\mu_i - \Pi AdH + 2\sigma dA . \quad (81)$$

а. Расклинивающее давление в жидкой пленке

Согласно формальному определению расклинивающее давление Π в пленке^{28, 29} равно разности между гидростатическими давлениями в двух референтных фазах β и α в условиях равновесия пленки с этими фазами. Поскольку, как было показано выше (см. уравнение (66)), нормальная компонента давления $P_{zz} = P_N$ в пленке равна давлению P_β в фазе β , то уравнение (79) можно переписать в виде

$$\Pi = P_N - P_\alpha , \quad (82)$$

что согласно авторам работ^{6, 7, 8, 20, 28, 29} наилучшим обра-

зом отвечает физическому смыслу расклинивающего давления.

Существуют две точки зрения на интерпретацию физического смысла расклинивающего давления Π . Одна группа авторов^{9, 28, 29, 45, 49, 50} расклинивающее давление понимает как проявление сил «второго рода»^{28, 29, 51}, возникающих в области взаимного перекрытия «поверхностных сил первого рода», т.е. двух межфазных поверхностей разрыва (разделяющих поверхностей по Гиббсу). При этом расклинивающее давление представляется как некоторое давление, действующее в объеме пленки и существующее как бы независимо от разделяющих поверхностей пленки. Разделяющие поверхности считаются не взаимодействующими между собой, поэтому при уменьшении толщины пленки межфазное натяжение остается постоянным по величине и равным σ_0 (т.е. равным межфазному натяжению на границе объемных фаз). В некоторых работах^{9, 45, 50} выбирают в качестве референтного давления в пленке (давления сравнения по Гиббсу) не гидростатическое давление P_α , а гидростатическое давление P_β . Как показано в¹⁶, такой выбор референтного давления приводит к возникновению градиента давления в переходной области пленки и к трудностям определения расклинивающего давления в этой области.

Вторая группа авторов^{10, 13, 14, 16, 17, 44, 52–54} использует представление о расклинивающем давлении как об удельной (отнесенной к единице площади) силе взаимодействия между разделяющими поверхностями в пленке. В качестве фазы сравнения и давления в пленке выбираются α и P_α соответственно, поэтому градиент давления в переходной области пленки не возникает.¹⁶

Межфазное натяжение $\sigma(H)$ при таком представлении о расклинивающем давлении является функцией толщины пленки H . Из фундаментального уравнения (81) вытекает следующее выражение для расклинивающего давления:

$$\Pi = -\frac{1}{A} \frac{\partial \tilde{\Omega}_s}{\partial H} \Big|_{T, \mu_i, A}, \quad (83)$$

где $\tilde{\Omega}_s$ по смыслу является избытком свободной энергии взаимодействующих разделяющих поверхностей в пленке толщиной H . Функция $\Pi(H)$ называется изотермой расклинивающего давления в пленке. Несмотря на то, что толщина пленки выбрана произвольно, величина расклинивающего давления не зависит от способа выбора параметра H , т.е. является инвариантом при фиксированном физическом состоянии пленки (определяется параметрами T , μ_i , P_α и P_β).

6. Межфазное натяжение в тонкой жидкой пленке

В соответствии с определением межфазное натяжение σ (см. уравнение (80)) зависит от способа выбора положения разделяющих поверхностей в пленке (т.е. от параметра H) при фиксированном физическом состоянии пленки. Если натяжение пленки γ и расклинивающее давление Π являются инвариантами, не зависящими от параметра H при постоянных T , μ_i , P_α и P_β , то величина σ линейно зависит от H :

$$2\{\sigma\} = \gamma - \Pi\{H\} \quad (84)$$

(фигурные скобки означают, что параметр H при фиксированном физическом состоянии системы изменяется виртуально).

Межфазное натяжение σ является по определению удельным (отнесенным к единице длины) избытком давления $P_T(z)$ со стороны референтных фаз β и α по сравнению с изотропными давлениями P_β и P_α в референтных фазах относительно разделяющих поверхностей^{6, 9, 10, 16} (см. рис. 8)

$$2\sigma(H) = - \int_{-\infty}^{-H/2} [P_T(z) - P_\beta] dz - \int_{+H/2}^{+\infty} [P_T(z) - P_\alpha] dz -$$

$$- \int_{+H/2}^{+\infty} [P_T(z) - P_\beta] dz. \quad (85)$$

Если толщина пленки реально увеличивается, о чем может свидетельствовать уменьшение разности гидростатических давлений $\Pi = P_\beta - P_\alpha$ (при $P_\beta \geq P_\alpha$), то при этом, как следует из уравнения (67), натяжение пленки γ также изменяется и стремится к значению γ_0 , отвечающему условию $\Pi = 0$. Тогда согласно уравнению (80) межфазное натяжение также стремится к своему предельному значению σ_0 , отвечающему отсутствию взаимодействия между разделяющими поверхностями, причем $\gamma_0 = 2\sigma_0$. При этом, как и следовало ожидать, значение межфазного натяжения в такой толстой жидкой пленке не зависит от положения разделяющих поверхностей.

в. Удельная свободная энергия взаимодействия в пленке

При реальном увеличении толщины пленки от некоторого значения H до бесконечности при постоянных параметрах T , μ_i и A , расклинивающее давление совершает работу, которая согласно фундаментальному уравнению (81) равна

$$\tilde{\Omega}_s(\infty) - \tilde{\Omega}_s(H) = -A \int_H^\infty \Pi(H) dH. \quad (86)$$

Обозначив

$$\Delta\Omega(H) = \frac{\tilde{\Omega}_s(H) - \tilde{\Omega}_s(\infty)}{A}, \quad (87)$$

где $\Delta\Omega(H)$ — удельная (отнесенная к единице площади поверхности) свободная энергия (большой термодинамический потенциал) взаимодействия между разделяющими поверхностями в пленке толщиной H , получим соотношение¹⁶, справедливое при постоянных T , μ_i и A

$$\Delta\Omega(H) = \int_H^\infty \Pi(H) dH. \quad (88)$$

Обозначив

$$\tilde{S}_s = 2As_s, \quad (89)$$

$$\tilde{N}_{is} = 2Ai, \quad (90)$$

перепишем фундаментальное уравнение (81) в виде

$$d\tilde{\Omega}_s = -2As_s dT - 2A \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \Pi A dH + 2\sigma dA, \quad (91)$$

где s_s и Γ_i — удельные (отнесенные к одной из разделяющих поверхностей пленки толщиной H) избытки энтропии и числа молей компонента i соответственно; Γ_i называется адсорбцией компонента i на поверхности пленки.

При реальном разведении поверхностей в пленке на бесконечно большое расстояние расклинивающее давление Π стремится к нулю и для свободных невзаимодействующих поверхностей в плоскопараллельной пленке с учетом (91) получим

$$d\Omega_s^0 = -2As_s^0 dT - 2A \sum_i \Gamma_i^0 d\mu_i + 2\sigma_0 dA, \quad (92)$$

где индекс ноль означает, что соответствующая величина относится к свободной плоской поверхности.

Интегрируя фундаментальное уравнение (91) по площади пленки A при постоянных параметрах T , μ_i и H , получим¹⁶

$$\tilde{\Omega}_s(H) = 2\sigma(H)A. \quad (93)$$

Если при таком интегрировании толщина пленки равна бесконечности (случай невзаимодействующих плоских разделяющих поверхностей), то из уравнения (92) имеем

$$\tilde{\Omega}_s(\infty) = 2\sigma_0 A \quad (94)$$

Из уравнений (86)–(88), (92)–(94) вытекает важное соотношение термодинамики плоскопараллельных тонких жидких пленок¹⁶

$$\Delta\Omega(H) = 2\Delta\sigma = 2\sigma(H) - 2\sigma_0 = \int_H^\infty \Pi(H)dH \quad (95)$$

Напомним, что определение (95) справедливо при постоянных параметрах T , μ_i и A . Учитывая соотношение между большим термодинамическим потенциалом Ω и свободной энергией Гельмгольца F , $\Omega = F - \sum N_i \mu_i$, получим при указанных выше постоянных параметрах

$$\Delta F(H) = 2\Delta\sigma(H) - 2 \sum_i \Delta\Gamma_i(H) \mu_i, \quad (96)$$

где

$$\Delta F(H) = \frac{F_s(H) - F_s(\infty)}{A}, \quad (97)$$

$$\Delta\Gamma_i(H) = \Gamma_i(H) - \Gamma_i(\infty), \quad (98)$$

причем $\Gamma_i(\infty)$ и $F_s(\infty)$ являются адсорбцией и свободной энергией Гельмгольца невзаимодействующих поверхностей. Кроме того, справедливо соотношение:¹⁶

$$\Delta F(H) = \int_H^\infty \Pi(H)dA - 2 \sum_i \Delta\Gamma_i(H) \mu_i. \quad (99)$$

г. Уравнение Гиббса – Дюгема для плоскопараллельной тонкой жидкой пленки

Дифференцируя уравнение (93) и комбинируя его с (91), получим^{13, 16} уравнение Гиббса – Дюгема для взаимодействующих разделяющих поверхностей в тонкой жидкой пленке толщиной H

$$2d\sigma = -2s_s dT - 2 \sum_i \Gamma_i d\mu_i - PdH, \quad (100)$$

которое переходит в известное уравнение Гиббса – Дюгема для свободных (невзаимодействующих) плоских поверхностей^{11, 23}

$$d\sigma_0 = -s_s^0 dT - \sum_i \Gamma_i^0 d\mu_i. \quad (101)$$

Очевидно, что расклинивающее давление $\Pi(H)$ и межфазное натяжение $\sigma(H)$ связаны соотношением

$$\Pi(H) = -2 \frac{\partial \sigma(H)}{\partial H} \bigg|_{T, \mu_i}, \quad (102)$$

которое вытекает из уравнения (100) и также известно как уравнение Гиббса – Дюгема для плоскопараллельной пленки.

В термодинамике, основанной на мембранном подходе, уравнение Гиббса – Дюгема

$$d\gamma = -s_f dT - \sum_i \Gamma_{if} d\mu_i \quad (103)$$

получается из фундаментального уравнения (64) тем же способом, что и уравнение (100), т.е. интегрированием (64) по A при постоянных T и μ_i , а также P_α и P_β , с последующим дифференцированием и совместным решением с уравнением (64), причем

$$s_f = \frac{\tilde{S}_f}{A}; \quad \Gamma_{if} = \frac{\tilde{N}_{if}}{A} \quad (104)$$

являются удельными (отнесенными к единице площади мембраны нулевой толщины) избытками энтропии и числа молей компонента i .

Отметим, что s_f и Γ_{if} отличаются от соответствующих значений избытков s_s и Γ_i , определенных соотношениями (89) и (90).

5. Модель пленки, основанная на представлении о мембране конечной толщины

При подходе, основанном на представлении о пленке как о мембране нулевой толщины, толщина пленки, естественно, не может рассматриваться в качестве термодинамического параметра системы. Такой подход может быть использован для описания тех экспериментов, в которых толщина пленки H не измеряется, причем давление в референтной фазе α также неизвестно.

Если изменение объема dV системы может быть измерено экспериментально с достаточной точностью (см. рис. 6), то при известной площади пленки A можно определить эффективную толщину пленки H^* . Когда температура T и химические потенциалы μ_i i -х компонентов поддерживаются постоянными, представляет интерес рассмотреть две ситуации.

1. Если гидростатическое давление в фазе β , а также внешняя сила f_α поддерживаются постоянными, то при увеличении площади пленки A под действием $f_\alpha dA$ объем системы увеличится на dV , а эффективная толщина пленки может быть определена по соотношению

$$H^* = dV/dA.$$

При этом объем системы в основном изменяется за счет объема фазы α , из которой образована пленка.

2. Если сила f_α неизменна (т.е. давление в фазе α постоянно, хотя и неизвестно), а также постоянна площадь пленки A , то увеличение давления в фазе β может привести к измеримому уменьшению объема системы на величину dV . Это позволит определить изменение эффективной толщины пленки dH^* по соотношению $dH^* = dV/A$. Кроме того, в последнем случае может быть зафиксировано изменение натяжения пленки γ , что интерпретируется как влияние внешнего давления на механические (энергетические) свойства пленки.

Отметим, что в обоих случаях предполагаются неизвестными состав фазы α внутри пленки и значения постоянного давления P_α , переменными параметрами являются давление P_β , температура T , химические потенциалы μ_i i -х компонентов, а также натяжение пленки γ , равное по величине силе f_α .

Термодинамика пленки, основанная на модели мембраны конечной толщины, строится на основе фундаментального уравнения (58), причем объем V открытой подсистемы представляется в виде суммы

$$V = V_\beta + V_f, \quad (105)$$

где V_β — объем референтной фазы β , а V_f — объем пленки, который может быть найден путем изменения объема референтной фазы β в процессе образования пленки площадью A при постоянстве параметров T , μ_i , P_β и P_α .

а. Фундаментальное уравнение мембраны конечной толщины

Представив фундаментальное уравнение открытой подсистемы, содержащей плоскопараллельную тонкую жидкую пленку (58), в виде

$$d\Omega = d\Omega_\beta + d\tilde{\Omega}_f^*,$$

и считая, что фундаментальное уравнение для референтной фазы β имеет прежний вид (63), а для мембраны

$$d\tilde{\Omega}_f^* = -\tilde{S}_f^* dT - \sum_i \tilde{N}_{if}^* d\mu_i - P_\beta dV_f + \gamma dA, \quad (106)$$

($\tilde{S}_f^*$ и $\tilde{N}_{if}^*$ — избытки энтропии и числа молей i -го компонента

со стороны референтной фазы β на мембрану конечной толщины) получим следующее уравнение, определяющее натяжение пленки конечной толщины:

$$\gamma = \left. \frac{\partial \tilde{\Omega}_f^*}{\partial A} \right|_{T, \mu_i, V_f} . \quad (107)$$

Отметим, что избытки энтропии и числа молей компонентов в уравнении (106) отличаются от соответствующих избытков, входящих в уравнение (64), поскольку объемы референтных фаз β в обоих случаях различны.

6. Уравнение Гиббса — Дюгема для мембраны конечной толщины

Проинтегрировав фундаментальное уравнение для мембраны конечной толщины (106) по экстенсивным параметрам V_f и A при постоянных интенсивных параметрах T и μ_i , получим

$$\tilde{\Omega}_f^* = -P_f V_f + \gamma A .$$

После дифференцирования полученного уравнения и комбинирования его с (106) имеем:

$$A d\gamma = -\tilde{S}_f^* dT - \sum_i \tilde{N}_{if}^* d\mu_i + V_f dP_\beta . \quad (108)$$

Вводя в рассмотрение эффективную толщину пленки

$$H^* = \frac{V_f}{A} , \quad (109)$$

а также эффективные удельные поверхностные избытки энтропии и числа молей i -го компонента

$$s_f^* = \frac{\tilde{S}_f^*}{A} \quad \Gamma_i^* = \frac{\tilde{N}_{if}^*}{A} , \quad (110)$$

которые отличаются от соответствующих значений, определенных соотношениями (104), получим уравнение Гиббса — Дюгема для этого случая в виде

$$d\gamma = -s_f^* dT - \sum_i \Gamma_i^* d\mu_i + H^* dP_\beta . \quad (111)$$

в. Уравнение Фрумкина

Отметим, что эффективная толщина пленки H^* , определенная соотношением (109), может быть получена из уравнения (111)

$$H^* = \left. \frac{\partial \gamma}{\partial P_\beta} \right|_{T, \mu_i} . \quad (112)$$

Она отличается от толщины пленки, определенной как расстояние между двумя эквимолекулярными (по Гиббсу) поверхностями, для которых $\Gamma_1 = 0$ (Γ_1 — адсорбция растворителя на межфазной поверхности пленки), или другими способами (например, как расстояние между двумя поверхностями натяжения и др.).

Используя определения расклинивающего давления (см. уравнения (79) и (82)), и учитывая, что при постоянном давлении P_α имеет место соотношение $dP_\beta = d\Pi$, можно переписать (112) в виде⁵⁵

$$H^* = \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \Pi} \right|_{T, \mu_i} . \quad (113)$$

Полученное соотношение известно как уравнение Фрумкина в дифференциальной форме.^{10, 45}

Интегрируя (111) по Π при постоянных T и μ_i , найдем (в наших обозначениях)

$$\gamma = \gamma^0 + H^* \Pi + \int_{H^*}^{\infty} \Pi dH . \quad (114)$$

Полагая, что γ^0 — натяжение пленки при $\Pi = 0$ (т.е. в случае бесконечно большой H^*) можно заменить на $2\sigma_0$ (где σ_0 — межфазное натяжение свободной плоской поверхности), уравнение (114) можно переписать в виде^{45, 55}

$$\gamma = 2\sigma_0 + H^* \Pi + \int_{H^*}^{\infty} \Pi dH . \quad (115)$$

Это выражение известно как уравнение Фрумкина в интегральной форме.

Отметим, что уравнение (115) выведено для частного случая, отвечающего специальному выбору толщины пленки, определенному соотношением (109). В отличие от этого уравнение (80), записанное с учетом соотношения (95) в виде

$$\gamma = 2\sigma_0 + H \Pi + \int_H^{\infty} \Pi dH , \quad (116)$$

справедливо для любого выбора положения разделяющих поверхностей в пленке, поэтому оно является более общим по сравнению с уравнением (115).

Введение в рассмотрение расклинивающего давления Π при подходе, основанном на представлении о пленке как о мембране конечной толщины, равносильно формальной замене в фундаментальном уравнении мембраны (106) давления P_β на Π . Такая замена была естественна при подходе, основанном на представлении о двух разделяющих поверхностях в пленке (см. уравнение (78)), поскольку была введена в рассмотрение референтная фаза сравнения α с давлением P_α для вычисления избытков термодинамических параметров относительно разделяющих поверхностей. В случае же мембраны конечной толщины, когда избытки термодинамических параметров вычисляются относительно всей мембраны, давление P_α предполагается неизвестным (хотя и поддерживается постоянным с помощью внешней силы f_α , см. рис.6). Расклинивающее давление Π в уравнении (115) также неизвестно, поскольку определено с точностью до постоянной величины.

Таким образом, замена P_β на расклинивающее давление Π в уравнении (106)^{9, 45} является, строго говоря, неправомерной. В то же время уравнение Гиббса — Дюгема, выведенное на основе более слабого условия, а именно $dP_\beta = d\Pi$, является вполне строгим, так же как и уравнение Фрумкина в дифференциальной форме (113), которое вытекает из выражения (111), записанного в виде⁴⁵

$$d\gamma = -s_f^* dT - \sum_i \Gamma_i^* d\mu_i + H^* d\Pi . \quad (117)$$

Дискуссия по вопросу определения расклинивающего давления в термодинамике, основанной на представлении о пленке как о мембране конечной толщины, была развернута в^{9, 31, 44, 45}. Одним из частных в этой дискуссии был вопрос о выборе референтного давления для пленки. Авторы работы⁴⁴ использовали в качестве референтного давление P_α , в исследованиях^{6, 45} выбрали P_β . Если для плоскопараллельных пленок выбор референтного давления несуществен, поскольку формально приводит к одинаковому уравнению Гиббса — Дюгема для пленки, то в случае переходной области, как показано в¹⁶, второй подход приводит к трудностям, связанным с необходимостью учитывать градиент гидростатического давления в этой области пленки.

IV. Заключение

Проведенный анализ работ в области термодинамики плоскопараллельных жидких толстых и тонких пленок показал, что в настоящее время разработаны три основных подхода к построению такой термодинамики.

Первый подход, основанный на термодинамической модели пленки как мембраны нулевой толщины, развитый в

работах Дерягина с соавт.^{1, 2}, связывает избыток свободной энергии (большой термодинамический потенциал) системы $\tilde{\Omega}_f$, отнесенный к мембране, с переменными термодинамическими параметрами: температурой T , химическими потенциалами μ_i i -х компонентов и площадью пленки A

$$d\tilde{\Omega}_f = -\tilde{S}_f dT - \sum_i \tilde{N}_{if} d\mu_i + \gamma dA,$$

где $\tilde{S}_f$ и $\tilde{N}_{if}$ — избытки энтропии и числа молей i -го компонента со стороны референтной фазы β (см. рис. 7), отнесенные к мембране, γ — натяжение пленки.

Уравнение Гиббса—Дюгема при постоянных T , μ_i и P_β имеет вид

$$d\gamma = -s_f dT - \sum_i \Gamma_{if} d\mu_i,$$

где s_f и Γ_{if} — удельные (отнесенные к единице площади мембраны) избытки энтропии и чисел молей i -ых компонентов.

Мембранный подход удобен, когда требуется описать механическое и энергетическое поведение тонких жидких пленок, толщина которых экспериментально не измеряется.

Второй подход основан на представлении пленки в виде мембраны конечной толщины^{6, 7, 9, 45, 56} и связывает избыток свободной энергии $\tilde{\Omega}_f^*$ с переменными параметрами T , μ_i , A , а также с объемом пленки V_f , который полагается равным кающемуся изменению объема системы (см. рис. 7) при образовании пленки площадью A при постоянных T , μ_i , P_β и P_α (см. уравнение (106))

$$d\tilde{\Omega}_f^* = -\tilde{S}_f^* dT - \sum_i \tilde{N}_{if}^* d\mu_i + H^* dP_\beta,$$

где избытки $\tilde{S}_f^*$ и $\tilde{N}_{if}^*$ отличаются от соответствующих избытков в (64).

Уравнение Гиббса—Дюгема в этом случае записывается в виде

$$d\gamma = -s_f^* dT - \sum_i \Gamma_{if}^* d\mu_i + H^* dP_\beta,$$

или, если $P_\alpha = \text{const}$, то с учетом $dP_\beta = d\Pi$, в виде

$$d\gamma = -s_f^* dT - \sum_i \Gamma_{if}^* d\mu_i + H^* d\Pi,$$

где $H^* = V_f/A$ — эффективная толщина пленки.

Данный подход удобен, когда экспериментальное определение механических свойств жидкой пленки сопровождается измерением объема системы, содержащего данную пленку.

Третий подход основан на представлении о двух разделяющих поверхностях в пленке^{3-5, 6} и связывает избыток большого термодинамического потенциала пленки $\tilde{\Omega}_s$ с переменными параметрами T , μ_i , A и толщиной пленки уравнением

$$d\tilde{\Omega}_s = -\tilde{S}_s dT - \sum_i \tilde{N}_{is} d\mu_i - \Pi A dH + 2\sigma dA,$$

в котором межфазное натяжение σ в пленке толщиной H связано с натяжением γ соотношением

$$2\sigma = \gamma - \Pi H.$$

Соответствующее уравнение Гиббса—Дюгема имеет вид

$$2d\sigma = -2s_s dT - 2 \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \Pi dH.$$

Удельные избытки s_s и Γ_i отнесены к одной из разделяющих поверхностей пленки.

Данный подход удобен, когда экспериментальное измерение механических свойств пленки сопровождается одновременным измерением ее толщины при известном давлении P_α в фазе α .

Таким образом, использование конкретного подхода для описания термодинамического и механического поведения плоскопараллельных жидких (эмульсионных и пенных) пленок определяется и ограничивается возможностью экспериментального измерения толщины жидкой пленки и давления в референтной фазе α , из которой сделана пленка. Подход, основанный на представлении о двух разделяющих поверхностях в пленке, является оптимальным при его обобщении на переходную область жидких пленок, в пределах которой расклинивающее давление резко изменяется как по величине, так и по знаку.

Литература

1. Б.В.Дерягин, Г.А.Мартынов, Ю.В.Гутоп. *Коллоидн. журн.*, **27**, 367 (1965)
2. B.V.Derjaguin, G.A.Martynov, Yu.V.Gutop. In *Research in Surface Forces: Consultants Bureau. V.1.* 1966. P. 9
3. А.И.Русанов. *Коллоидн. журн.*, **28**, 718 (1966)
4. А.И.Русанов. In *Research in Surface Forces: Consultants Bureau. V.3.* 1971. P. 103
5. А.И.Русанов. *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 20 (1975)
6. B.V.Toshev, I.B.Ivanov. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 558 (1975)
7. I.B.Ivanov, B.V.Toshev. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 593 (1975)
8. А.И.Русанов. *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Acad. Verlag, Berlin*, 1978
9. J.C.Eriksson, B.V.Toshev. *Colloids Surf.*, **5**, 241 (1982)
10. J.A. de Feijter. In *Thin Liquid Films. Fundamentals and Applications.* Marcel Dekker, Inc., New-York, Basel, 1988. P. 1
11. Дж.В.Гиббс. *Термодинамические работы.* Гостехтеориздат, Москва, Ленинград, 1955
12. A.Scheludko, V.Chakarov, B.Toshev. *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 83 (1981)
13. В.Г.Бабак. *Физикохимия микроскопических жидких пленок, стабилизированных полимерами. 1. Термодинамика контактных взаимодействий в жидких средах.* Урал. ун-т, Свердловск, 1988
14. V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **25**, 205 (1987)
15. I.B.Ivanov, P.A.Kralchevsky. In *Thin Liquid Films. Fundamentals and Applications.* Marcel Dekker, Inc., New-York; Basel, 1988, 49
16. В.Г.Бабак. В кн. *Вопросы термодинамики гетерогенных процессов и теории поверхностных явлений.* Изд-во Петербургского ун-та, Санкт-Петербург, 1992. С.82
17. V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **25**, 1 (1985)
18. А.И.Русанов. *Термодинамика поверхностных явлений.* Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1960
19. А.И.Русанов. *Фазовые равновесия и поверхностные явления.* Химия, Ленинград, 1967
20. А.И.Русанов. В кн. *Современная теория капиллярности.* Химия, Ленинград, 1980. С.13
21. S.Ono, S.Kondo. In *Hanbuch der Physik. B 10.* Springer Verlag, Berlin, 1960. S. 134
22. F.P.Buff. In *Hanbuch der Physik. B. 10.* Springer Verlag, Berlin, 1960. S. 281
23. J.S.Rowlinson, B.Widom. *Molecular theory of capillarity.* Univ. Press, Oxford, 1982
24. F.C.Godrich. *Surface and Colloid Sci. V.1.* Wiley, New-York, 1969
25. V.S.Markin, M.M.Kozlov, S.L.Leikin. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* **84** (8), 1149 (1988)
26. P.Kralchevsky, A.Dimitrov, T.Gurkov. *J. Colloid Interface Sci.*, **137** (1), 217 (1990)
27. P.Kralchevsky, I.B.Ivanov. *J. Colloid Interface Sci.*, **137** (1), 234 (1990)
28. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **38**, 438 (1976)
29. B.V.Derjaguin, N.V.Churaev. *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 389 (1978)
30. B.U.Felderhof. *J. Chem. Phys.*, **49**, 44 (1968)
31. P.M.Bish, H.Wendel. *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 555 (1983)
32. G.Rickayzen, P.Richmond. In *Thin liquid films. Fundamentals and Applications.* Marcel Dekker, Inc., New-York, Basel, 1988, 131
33. J.C.Melrose. *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 53 (1968)
34. R.S.Hansen. *J. Phys. Chem.*, **66**, 410 (1962)

35. K.Motomura . *Adv. Colloid Interface Sci.*, **12** , 1 (1980)
36. V.S.Markin, A.G.Volkov. *J. Colloid Interface Sci.*, **135** (2), 553 (1990)
37. С.Баккер. *Kapillärität und Oberflächenspannung. Handbuch der exper. Phys. B. 6.* Wien-Harms, Leipzig, 1928.
38. Р.Дж.Гуд, Ф.П.Бафф. В кн. *Современная теория капиллярности*. Химия, Ленинград, 1980. С. 63
39. H.Y.Jennings . *J. Colloid Interface Sci.* , **24**, 323 (1967)
40. K.Motomura, N.Matubayasi, M.Aratono, R.Matuura . *J. Colloid Interface Sci.*, **64** , 356 (1978)
41. K.Motomura, M.Aratono, N.Matabayasi, R.Matuura . *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 247 (1978)
42. N.Matabayasi, K.Motomura, M.Aratono, R.Matuura. *Bull. Chem. Soc. J.*, **51**, 2800 (1978)
43. J.C.Eriksson. *Ark. Kemi.*, **25**, 331 (1965)
44. J.A. de Feijter, J.B.Rijnbout, A.Vrij. *J. Colloid Interface Sci.*, **64** , 258 (1978)
45. B.V.Toshev. *Colloids Surf.*, **2**, 243 (1981)
46. B.V.Babak. In *Proc. 8th conf. on surface and colloid chemistry*. Liblice, 1989. P. 5
47. V.G.Babak. In *Proc. int. simp. on calorimetry and chemical thermodynamics*. 1991, 121
48. B.V.Derjaguin, Yu.V.Gutop. In *Research in surface forces. V.3.* Consultants Bureau, New-York, 1971. P. 122
49. N.V.Churaev, V.M.Starov, B.V.Derjaguin . *J. Colloid Interface Sci.*, **89** , 16 (1982)
50. J.C.Eriksson, B.V.Toshev. *Colloids Polymer Sci.*, **264** , 807 (1986)
51. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
52. J.A. de Feijter, A.Vrij. *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 9 (1972)
53. V.G.Babak. *Colloids Surf.*, **25**, 25 (1987)
54. P.A.Kralchevsky, I.B.Ivanov . *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 116 (1985)
55. А.Н.Фрумкин. *Журн. физ. хими*, **12**, 337 (1938)
56. Г.А.Мартынов, И.Б.Иванов, Б.В.Тошев. *Коллоид. журн.*, **38** , 474 (1976)

THERMODYNAMICS OF PLANE-PARALLEL EMULSION AND FOAM FILMS

V.G. Babak

The review summarizes data on the research of plane-parallel thin liquid (emulsion and foam) films thermodynamics. The analysis is given of different approaches to the construction of thermodynamics of plane noninteracting interfaces in thick liquid films (Gibbs' dividing surface method, Russanov's finite thickness method, and Hansen's method), and of plane-parallel thin liquid films thermodynamics based on different thermodynamic models (membrane of zero thickness, two interacting dividing (according to Gibbs) surfaces).

The bibliography – 56 references.