

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.6; 541.18

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССАМ МАССОПЕРЕНОСА И «ПОВЕРХНОСТНЫМ» ЯВЛЕНИЯМ

Н. И. Гамаюнов, С. Н. Гамаюнов

Тверской государственной технический университет

В статье на основе парциальной энтропии смешения рассмотрены осмотический массоперенос и поверхностные явления на границе жидкость—адсорбированный слой—твердое тело. Предложены механизмы и формулы для расчета потока жидкости при изменении во времени энтропии смешения, растекания капли, осмотического давления в тонком слое жидкости, осмотического всасывания жидкости в капилляр и в узкую щель.

При поглощении жидкости происходит смешение ее молекул с частицами твердого тела. Теория смешения для газов разработана Гиббсом. Она также применяется при расчетах процессов смешения жидкостей и растворов. Процессы смешения сопровождаются осмотическими явлениями и массопереносом.

Осмотические явления возникают в любой ограниченной по объему смеси веществ, если какие-либо компоненты (газы, растворитель, растворенные вещества) более, а другие менее подвижны. Малая подвижность возникает из-за низкой проницаемости смеси, адсорбции, ассоциации и других причин. Активные составляющие неравновесной системы (в частности, растворитель) воздействуют на смесь таким образом, чтобы снизить концентрацию неактивных компонентов в пределе до нуля путем разбавления. Это возможно для открытой системы, если в нее имеется приток активных компонентов из окружающей среды. Такое явление наблюдается при переносе растворителя через полупроницаемую мембрану, через которую молекулы растворителя проходят, а обратный перенос растворенного вещества (молекул, ионов) – затруднен. Возникающее при этом изменение парциальной энтропии смешения растворителя равно:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \ln(1 + n_2 / n_1), \quad (1)$$

где n_1, n_2 — число молей растворителя и растворенного вещества.

Из обобщенного закона термодинамики следует:

$$T \Delta \bar{S}_1 = \Delta U_1 + \Delta \bar{A} \quad (2)$$

При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) $\Delta U_1 = 0$, и, следовательно

$$T\Delta\bar{S}_1 = \Delta\bar{A} = -RT \ln \frac{p_1}{p_{10}} = p_c \bar{V}_1, \quad (3)$$

откуда осмотическое давление p_c [Па] равно:

$$p_c = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{p_1}{p_{10}}, \quad (4)$$

где p_{10} и p_1 — давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором или имеющим поглощенную жидкость материале (веществе); \bar{V}_1 — мольный объем растворителя.

При $n_2 \ll n_1$ получим уравнение Вант-Гоффа [1]

$$p_c \approx \frac{RTn_2}{\bar{V}_1 n_1} = RT\tilde{N}, \quad (5)$$

где $C = n_2/(n_1 \bar{V}_1)$ — концентрация растворенного вещества [кмоль/м³]. С учетом (4) имеем закон Рауля

$$p_1 = p_{10} N_1 = p_{10} (n_1 / (n_1 + n_2)). \quad (6)$$

Согласно кинетической теории чистых жидкостей [1] часть ее молекул совершают активационные скачки. Молекула разрывает связи с контактирующими молекулами и получает некоторую скорость v для перемещения в пространстве. По сути, происходит локальный фазовый переход, и молекула жидкости превращается в газ (пар).

Время «жизни» такой молекулы пара мало. При соударении с ближайшей молекулой она передает ей импульс mv (m — масса молекулы) и вновь восстанавливает молекулярные связи. Импульс передается последовательно контактирующим молекулам и достигает жесткой оболочки, в которой находится жидкость. Совокупность импульсов всех молекул пара и передача их оболочке или скелету (матрице) материала, а затем последующим отражением создает в жидкости (материале) давление.

Смешение инородных молекул растворенного вещества, количество молей которого n_2 , вызывает снижение межмолекулярных связей в исходной структуре растворителя n_1 (в частности, воды). Это приводит к увеличению числа активационных скачков. При этом давление в растворе возрастает на величину осмотического давления p_c .

При наличии на поверхности твердого тела адсорбированных молекул n_2 свободные молекулы растворителя n_1 (в частности, осмотической воды) стремятся с ними смешаться и придать им подвижность несвязанных молекул. Этому способствует передача

импульсов молекулами пара. Последние не только передают давление на поверхность твердого тела, но и способствуют десорбции молекул адсорбированной жидкости. Это, в свою очередь, вызывает увеличение числа активационных скачков и росту осмотического давления. Десорбированные молекулы замещаются другими молекулами растворителя, попадающими в молекулярное поле поверхности твердого тела. Этот процесс бесконечный.

Всякая неравновесная система стремится к равновесию в течение определенного времени релаксации.

После дифференцирования уравнения (1) и умножения правой и левой части на $\mu_p n_1/s$ получим:

$$\frac{\mu_p n_1}{s} \frac{d\Delta\bar{S}_1}{dt} = -\frac{R\mu_p}{s(1+n_1/n_2)} \frac{dn_1}{dt} = \frac{Rn_2}{n_1+n_2} q. \quad (7)$$

Поток растворителя в раствор с учетом (5) равен:

$$q = k \frac{dp_c}{dx} = D\rho\bar{V}_1 \frac{dC}{dx}, \quad (8)$$

где D – коэффициент диффузии растворителя; ρ – плотность жидкости; μ_p – ее молекулярная масса; s – сечение образца (мембраны); $k = D\rho\bar{V}_1/RT$ – коэффициент.

Пропорциональность между скоростью переноса растворителя и концентрацией растворенного вещества подтверждается экспериментом [3; 4]. Поток растворителя происходит из области, где его концентрация выше, в направлении меньшей концентрации (в раствор).

Процесс предельного растворения вещества n_2 требует бесконечно большого времени и притока растворителя n_1 . В реальных условиях система не достигает равновесия.

Рассмотрим поверхностные явления на границе жидкость – парогазовая среда. Всякое реальное тело находится не в вакууме, а в парогазовой среде (атмосфере). Молекулы пара и газов адсорбируются на поверхности жидкости. Избыточная энергия поверхностного слоя жидкости «расходуется» на создание переходного адсорбированного слоя на границе жидкость – газ. Поэтому поверхностная энергия жидкости близка к нулю. В связи с этим, по-иному следует трактовать процессы при растекании капли по гидрофильной поверхности, которая имеет полярные группы. Между этими группами и молекулами воды образуются водородные связи. Время их «жизни» на два, три порядка больше, чем обычные молекулярных связей. Поэтому адсорбированные молекулы воды вытесняют перед фронтом перемещения капли молекулы газов (азота, кислорода) с поверхности твердого тела. При замене молекул газов на молекулы воды в поверхностном слое

выделяется энергия $W_1 = \sigma_{13}S'_1$, σ_{13} – разность теплот адсорбции молекул пара и газов, Дж/м²; $S'_1 \approx \pi r^2$ ($r \gg h$) – площадь замены первичного адсорбата на вторичный.

В процессе растекания капли возрастает поверхность раздел жидкость – газ, пар. Для ее образования необходима работа $A_1 \approx \sigma_{23}\pi r^2$, где σ_{23} – удельная работа, Дж/м². Разрыв межмолекулярных связей происходит за счет уменьшения потенциальной энергии капли и слоя жидкости (точки O и O' на рис. 1), а также поступления тепла от окружающих тел.

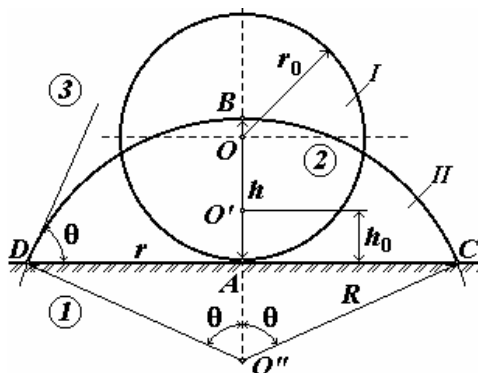


Рис. 1. Растекание капли начального радиуса r_0 (I) по твердой гидрофильной поверхности (II); 1, 2, 3 – соответственно твердая подложка, жидкая и газовая фазы

На границе твердо тело—жидкость возникает адсорбированный слой жидкости, имеющий меньшую подвижность, чем молекулы в слое осмотической жидкости. Работа смешения адсорбированных молекул с осмотической водой равна:

$$A_2 = p_c V = \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1} V = \frac{RTn_c}{N_0} \pi r^2 = \sigma_{12} \pi r^2, \quad (7)$$

откуда

$$\sigma_{12} = RTn_c / N_0. \quad (8)$$

При выводе этого соотношения предполагалось, что число адсорбированных молекул $N_2 = n_c \pi r^2$, где n_c – их число на единице площади твердой подложки, м⁻²; $N_1 = V N_0 / V_1$, где N_0 – число Авогадро, N_1 – число молекул в объеме (слое жидкости). Отношение (при $n_2 \ll n_1$) $n_2/n_1 = N_2/N_1$.

В экспериментах [4] получены давления p_c и рассчитаны значения σ_{12} , которые находятся в пределах 40...70 мДж/м² (рис. 2). По мере роста осмотического давления возрастает число соударений молекул пара о поверхность твердого тела. Это способствует увеличению толщины адсорбированного слоя. Однако емкость поглощения его конечна, так как радиус действия молекулярных сил сорбента находится в пределах нескольких молекул сорбата.

Из соотношения (7) следует:

$$p_c = A_2/V = \sigma_{12}\pi r^2/V = \sigma_{12}/h, \quad (9)$$

где V – объем слоя жидкости; h – его толщина.

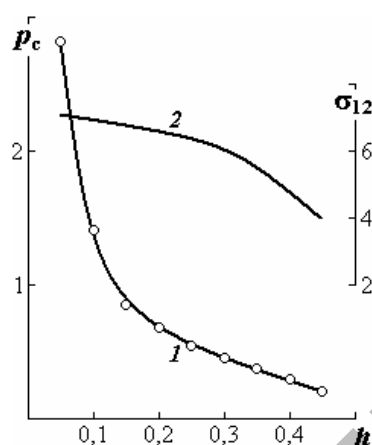


Рис. 2. Изменение осмотического давления p_c (кПа) (1) и удельной энергии $\sigma_{12} \cdot 10^{-2}$ (Дж/м²) (2) от толщины слоя жидкости h (мм) (точки — экспериментальные значения давления)

Для слоя воды, контактирующего с двумя твердыми поверхностями, осмотическое давление:

$$p_c = 2\sigma_{12}/h. \quad (10)$$

Поток жидкости в «толстой» пленке ($h > h_0$):

$$q_{пл} = -\gamma \frac{dh}{dr} = \beta \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{h} \right), \quad (11)$$

где $h_0 \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м – толщина моносорбированного слоя воды; $\gamma = D\rho h_0/h^2 = D\rho \bar{V}_1 n_c / (N_0 h^2)$, кг/(м²·с); D – коэффициент диффузии молекул воды в пленке; ρ – плотность воды; h – толщина пленки, м; $\beta = D\rho h_0$, кг/с.

В случае гидрофобной поверхности энергия взаимодействия молекул газа и воды с этой поверхностью соизмеримы. Молекул газа существенно больше, чем молекул пара. Поэтому последние не могут «вытеснить» молекулы газа. Растекание капли не происходит.

Молекулы пара преимущественно взаимодействуют через водородные связи с поверхностью капли. По этой же причине не происходит растекание капли ртути.

Число адсорбированных молекул внутри поверхности цилиндрического капилляра: $N_2 = n_c S = n_c 2\pi r h$; r , h — радиус и высота жидкости в капилляре; $N_1 = V N_0 / \bar{V}_1$ ($N_2 \ll N_1$), откуда при $V_1 = \pi r^2 h$ с учетом отношения (7) получим:

$$p_c = 2\sigma_{12}/r. \quad (12)$$

Следовательно, всасывание жидкости в капилляр — частный случай осмотического массопереноса. С уменьшением размера капилляра r доля адсорбированных молекул n_2 (N_2) возрастает по отношению n_1 (N_1), поэтому увеличивается осмотическое давление.

В древности для разрушения скальных пород использовали деревянные и металлические клинья, которые вбивали в предварительно полученные лунки или имеющиеся трещины в породе. В полость лунок (трещин) предварительно заливали воду. При этом часть воды вдоль плоскостей клина образуют адсорбированные слои жидкости, а остальная часть является осмотической влагой.

Количество осмотической влаги снижается к устью клиновой щели. И согласно соотношению (10) возрастает осмотическое давление по гиперболической зависимости. Оно достигает нескольких сотен атмосфер.

При отсутствии осмотической воды и наличии только адсорбированной влаги развитие трещин не происходит. Это показано в работах Б.В. Дерягина с сотрудниками при исследованиях «расклинивающего давления» в материалах. Усиление расклинивающего давления путем добавок ПАВ (П. А. Ребиндер) может быть связано с увеличением (кроме молекул жидкости n_2) числа адсорбированных молекул этих веществ n_2' , что вызывает при малых количествах растворителя n_1 в дефектах (трещинах) кристаллов увеличение осмотического давления.

Литература

1. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. М.-Л.: Химия, 1964. Т. 1. С. 243.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
3. Гамаюнов Н. И., Гамаюнов С. Н. Массоперенос и осмотические явления в набухающих органических материалах // ИФЖ. 2003. Т. 76. № 6. С. 110.
4. Гамаюнов Н. И. Процессы переноса энергии и вещества. Тверь: Изд-во ТГТУ, 2004. 284 с