

*Janina Grodzka**, *Andrzej Pomianowski***

JAK TERMODYNAMIKA I MECHANIKA OPISUJĄ MAKROSKOPOWĄ ORAZ MOLEKULARNĄ ISTOTĘ ZWILŻALNOŚCI

1. Wstęp

Zajmując się przygotowaniem monografii na temat powierzchniowych stałych materiałowych (psm), już w początkowym okresie planowania zakresu pracy postanowiliśmy prowadzić rozważania układów w trzech kategoriach (rys. 1):

- 1) stałych materiałowych układów w stanie równowagi termodynamicznej,
- 2) stałych układów w stanie ustalonym (stacjonarnym),
- 3) stałych układów w stanie nieustalonym.

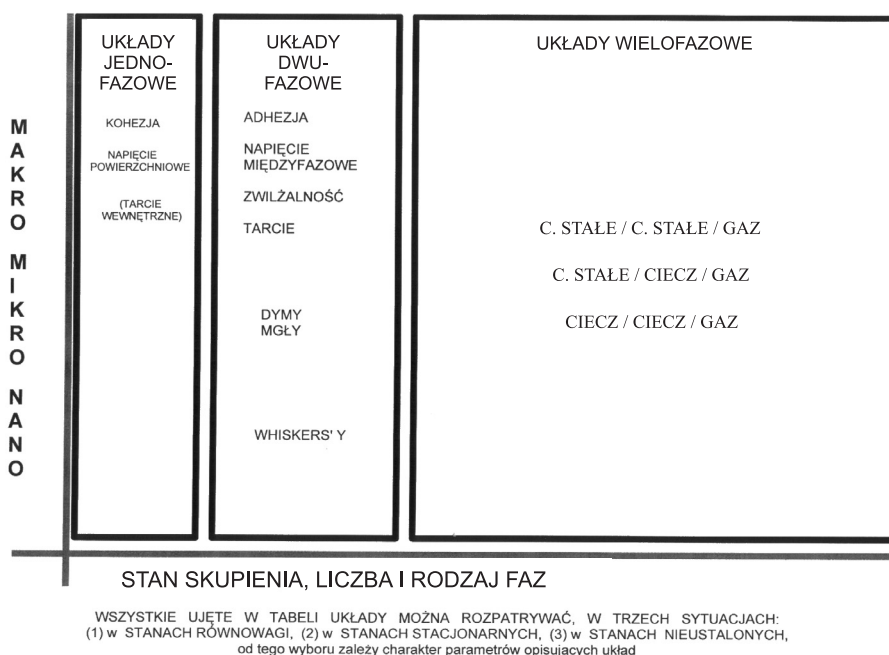
Dwie pierwsze kategorie są łatwe, pod względem możliwości opisanego uwarunkowań, które musimy uwzględnić przy ich wyznaczaniu. Wartości naprawdę stałe i niezmiennie posiadają tylko takie wielkości fizyczne, jak np. szybkość światła w próżni, masa spoczynkowa czy ładunek elektronu, stała gazowa itp. — zwane stałymi uniwersalnymi. Wszystkie inne są parametrami, a ich wartości liczbowe zależą od wybranych parametrów stanu, układów, w których je wyznaczamy. Te obserwowalne są pochodnymi cząstkowymi potencjałów chemicznych składników układu, względem wybranego przez nas parametru, którego wartości układowi narzucamy. Jesteśmy przy prowadzeniu tych badań związani prawem działania mas, które decyduje w jakim obszarze zmiany są dopuszczalne, tzn. nie pociągają pojawienia się nowych faz.

Ostatnie dwa zdania definiują pojęcie psm. Charakteryzując obszary powierzchniowe, badana wielkość psm musi być pochodną nadmiarowej energii swobodnej układu. Aby nie komplikować rozważań ograniczymy się do szczególnego przypadku zwilżania rozmaitych powierzchni przez wodę i roztwory wodne. Uważamy [1] za pożyteczne rozdzielenie pojęć

* Centrum Medyczne HCP, Poznań

** Emerytowany profesor IKat i FP PAN, Kraków

zwilżalności (*wetting*) od „rozpływania się po powierzchni” (*spreading*) oraz nieograniczonego, samorzutnego rozpływania (*spontaneous spreading*). W literaturze naukowej ogromny wzrost liczby prac dotyczących modelowania struktury i procesów powierzchniowych opiera się na szybkim i jakościowo rewolucyjnym rozwoju oprzyrządowania komputerowego oraz technik obliczeniowych.



Rys. 1. Miejsce zwilżalności wśród powierzchniowych stałych materiałowych

2. Źródła problemów opisu zwilżalności

Definiowanie zwilżalności i precyzyjne, doświadczalne jej wyznaczenie dostarcza wielu problemów. Po pierwsze, definicje napięcia powierzchniowego oraz makroskopowego kąta zwilżania, oparte zarówno na rozważaniach termodynamicznych jak i na opisie siłowym, równowagi mechanicznej — są, jak wielokrotnie potwierdzono, ściśle równoważne, jednak pod warunkiem, że stan równowagi termodynamicznej został w pełni osiągnięty.

Po drugie, ostatnie badania wykazały, że równowagi mechaniczne w cieczach newtonowskich, o małej lepkości, osiągane są z szybkością bez porównania większą niż te, które wymagają, dla ustalenia równowagi, przenoszenia cząsteczek pomiędzy wnętrzami faz a obszarem pomiędzy nimi [2, 3].

Po trzecie, badania szkoły Scheludki dowiodły, że prawidłowa definicja wielkości termodynamicznej zwilżalności wymaga prócz określenia makroskopowego kąta zwilżania,

znajomości drugiego jeszcze „molekularnego” parametru, mianowicie grubości niewidocznej gołym okiem molekularnej warstewki, filmu wodnego. W warunkach nasycenia układu parą wodną każde ciało stałe zarówno hydrofilowe, jak hydrofobowe, pokrywa się taką warstewką, a tylko jej grubość i struktura zależą od natury chemicznej powierzchni [4]. Struktura klastrów wodnych, charakterystyczna dla fazy objętościowej, zmienia się w obszarze powierzchniowym bardzo gwałtownie, zależnie od stopnia hydrofilowości powierzchni, zmieniając w jej pobliżu swój typ na CS lub ES. Stopień wspomnianych wyżej zmian zależy od stopnia konkurencji, jaką dla wiązań wodorowych w klastrach stanowią wiązania wodorowe, oraz inne oddziaływania, którymi dana powierzchnia może wiązać molekuly wody. Prowadzone obecnie prace naukowe skłaniają do wniosku, że zasadniczą rolę odgrywają zmiany wartości mocy wiązań wodorowych, a nawet niewielka, zaledwie kilku procentowa zmiana ich mocy, bardzo istotnie wpływa na wszystkie właściwości wody [5].

Wydaje się, że niemożliwym do uniknięcia skutkiem hydrofobowości molekularnej powierzchni musi być zjawisko histerezy związane z kierunkiem prowadzenia procesu.

W obszarze powierzchniowym, po „zmuszeniu” wody działaniem odpowiedniej siły zewnętrznej (np. grawitacji) do rozplięcia się po hydrofobowej powierzchni, do odwrócenie tego procesu wystarcza mniejsza energia. Stąd nawet na molekularnie gładkich powierzchniach wystąpią dwa „graniczne”, makroskopowe kąty zwilżania:

- postępujący, gdy kropla jest „dociskana” do zupełnie świeżej granicy ciała stałego z gazem;
- ustępujący, gdy kropla spływa z ciała stałego lub jest, po określonym czasie kontaktu „odsysana”.

Wynika to z faktu, że struktura warstewki wody, słabo zaadsorbowanej na ciele stałym, stykającym się z parą wodną (nasyconą lub nie), jest inna, niż w obszarze styku z ciągłą fazą ciekłą, gdyż ta druga sytuacja „wymusza” wprost obecność w obszarze powierzchni gęsto upakowanych klastrów. W kontakcie z parą nasyconą, równowaga adsorpcyjna zostaje na ogół osiągnięta jeszcze przed skompletowaniem (statystycznie rozpatrując), trzeciej warstwy molekularnej. Nie zawsze jest to proces szybki, a właściwości fizykochemiczne cienkich warstw silnie różnią się od objętościowych. Jako przykłady mogą służyć nanokrystality lub whiskersy złota i innych metali.

3. Sorpcja wody na ścianach monokryształów

W roku 2002 ogłoszono wyniki pierwszych bezpośrednich obserwacji osiadania i dyfuzji molekuł wody na powierzchniach monokryształów miedzi. W 2006 r. rozszerzono je na inne metale [1]. Woda w temperaturach od kilkunastu stopni Kelvina do stukilkudziesięciu, w miarę wzrostu stopnia pokrycia powierzchni — i zależnie od natury metalu, przyjmuje różne struktury. Energia wiązania wodorowego pomiędzy jej drobinami wynosi ok. 250 meV. Energia jej wiązania przez metale wynosi od 100 do 400 eV, wzrastając w kolejności: Au,

Ag, Cu, Pd, Pt, Ru, Rh. W niskich temperaturach metale te nie powodują dysocjacji molekuly wody, lecz w wyższych, na niektórych, pojawia się tendencja do odbierania wodzie atomu tlenu. Trzeba też pamiętać o ogromnym wpływie czystości układu. Stwierdzono, że szczególnie ze wzrostem temperatury ogół metali wiąże tlen w postaci atomowej, a wiązanie CO₂ jest silniejsze niż wody. Obserwacje wędrówki molekuł wody po powierzchni monokryształów wykazały, że częstość przeskoków między pozycjami molekuly jest funkcją odwrotności temperatury. Ten mechanizm dyfuzji ma dla monomeru na ogół dość wysoką energię aktywacji ok. 126 meV, ale szybkość skanowania w technice mikroskopii tunelowej pozwala z łatwością określić pozycję molekuly, gdyż średni czas pomiędzy przeskokami jest rzędu setnej części sekundy. Gdy jednak w czasie swej wędrówki molekula spotka drugą — natychmiast tworzą dimer, którego szybkość dyfuzji silnie wzrasta dzięki zmianie mechanizmu poruszania. Dalszy wzrost szybkości powoduje tworzenie trimerów i większych zespołów. Wszystkie te klastry układają się prawie płasko na ścianach monokryształów. Rozbudowa kończy się na heksamerach, a te łączą się w węzowe wstęgi, podobnie jak nieodwracalnie wiązane na mice mikrocząstki w doświadczeniach szkoły Z. Adamczyka (PAN Kraków).

4. Różne mechanizmy tworzenia filmów wodnych na powierzchniach hydrofobowych i hydrofilowych

Wzrost prężności pary wodnej nad powierzchniami hydrofobowymi prowadzi do stochastycznego wzrostu ilości oraz powiększania się rozmiarów odrębnych klastrów bliskich typowi ES, a w końcu do tworzenia się nanokropelek wody.

Na powierzchniach hydrofilowych zachodzi natomiast stopniowy wzrost grubości warstw hydratacyjnych złożonych z klastrów o zaburzonej symetrii, które stopniowo osiągną strukturę właściwą dla wody objętościowej w danej temperaturze. W przypadku substancji higroskopowych, filmy molekularne rozrastają się do faz objętościowych, nasycając się w procesie samorzutnego wzrostu grubości rozpuszczonym w nich ciałem stałym.

Często nie bierze się pod uwagę, że obecność tzw. obojętnych, a w swej naturze — hydrofobowych gazów, takich jak azot, argon czy tlen. Powoduje ich gromadzenie się w obszarach powierzchniowych, przekraczające współczynniki rozpuszczalności w fazie objętościowej. Wynika to z właściwości przypowierzchniowych symetrycznych klastrów. Przestrzeń pomiędzy tymi, dużymi klastrami i ciałem stałym zapełniają małe, hydrofobowe cząsteczki. Zjawisko to jest szczególnie silne w narożach ścian ciała stałego, a wodę w tych obszarach nazywamy wycylną. Warto tu przypomnieć, że klastry stykające się z hydrofobowymi powierzchniami, mają symetryczną strukturę: wody typu ES, która oddziałuje z otoczeniem praktycznie wyłącznie siłami londonowskimi. W kontakcie z cząsteczkami powierzchni coraz silniej hydrofilowych, klastry ulegają coraz znacznieszym odkształceniom, tracąc na połączenie z nimi, część swych wiązań wodorowych i zmieniając, na skutek tego strukturę — na CS, zwaną załamaną. Pozostaje kwestią otwartą, jak ostre jest przejście pomiędzy tymi dwoma typami powierzchni ciał stałych.

5. Umowna granica hydrofilowości

Zagadnienie sprowadza się w praktyce do przyjęcia określonej, umownej wartości makroskopowego kąta zwilżania — jako „granicznej”. Dobrze udokumentowana jest propozycja Voglera [6], aby było nią przekroczenie kąta 65° . Wartość ta opiera się na założeniu wartości granicznej 30 dyn/cm, pracy adhezji pomiędzy czystą wodą i czystą (nierozpuszczalną) substancją. Wartość ta odpowiada z grubsza tej, do której aktywne surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody, obsadzając, jak się zakłada, „szczelnie” jej powierzchnię „grupami hydrofobowymi”. Z tak przyjętej definicji wynika zatem, że aby dla czystej wody, praca adhezji $\tau^\circ = \gamma^\circ \cos\theta$ spadła poniżej 30 dyn/cm, wartość kąta zwilżania musi wynosić: $\theta > 65^\circ$.

Tak operatywnie ustawiona wartość graniczna, daje się pogodzić z wynikami dawniejszych prac, dotyczących histerezy kąta zwilżania, obserwowanej przy odciąganiu baniek powietrza od różnych powierzchni [7].

6. Podsumowanie

Z najnowszych badań wynikają dwa najważniejsze wnioski:

- 1) dla prawidłowego opisu pojęcia zwilżalności prócz makroskopowego kąta zwilżania musimy znać naturę molekularnych filmów wody obsadzających powierzchnię każdego ciała stałego;
- 2) równowaga mechaniczna procesu zwilżania ustala się z reguły znacznie szybciej niż równowaga termodynamiczna układu.

W konsekwencji makroskopowo mierzony kąt zwilżania (w przypadku zahamowania osiągnięcia równowagi termodynamicznej przez powolny przebieg procesu powstawania molekularnego filmu wody na powierzchni ciała stałego) nie jest kątem równowagowym.

Szybko postępujące badania molekularnej zwilżalności, w szczególności z zastosowaniem techniki mikroskopii sił molekularnych (AFM), doprowadzą w najbliższych latach do uporządkowania i uzgodnienia teorii z praktyką zwilżalności, a w szczególności rozwiązania problemu histerezy zwilżalności wynikającej ze zmian struktury warstw wody, która bezpośrednio przylega do powierzchni ciał stałych.

LITERATURA

- [1] Grodzka J., Pomianowski A.: Wettability versus hydrophilicity, Physicochem. Problems Min. Proc. 40, 5, 2006 — oraz zawarte tam odnośniki
- [2] Sirghi L., Szoszkiewicz R., Riedo E.: Volume of a nanoscale water bridge, Langmuir 22, 2006, 1093
- [3] Jinesh K.B., Frenken J.W.M.: Capillary condensation in atomic scale friction: Phys.Rev.Lett. PRL 96, 2006, 166103
- [4] Ewing G.E.: Ambient thin film water on insulator surfaces, Chem.Rev., 106, 2006, 1511
- [5] Chaplin M.F.: Water's hydrogen bond strength, in: Water of Life — Book currently in preparation, 2006
- [6] Vogler E.A.: Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, Adv. Coll. Interface Sci. 74, 1988, 69
- [7] Pomianowski A.: Abreißkräfte und Randwinkelhysteresis in den Systemen: Lösung/Luftblase/Quecksilber — oder Festkörperoberfläche, 3-rd International Congress of Surface Activity, Cologne, 4, 435, 1960