

Interfacial Chemistry: General Concepts

Dong-Myung Shin

Hongik University

Department of Chemical Engineering

Introduction – Terminology

- **Physical world b/w two distinct and identifiable phases of matter.**
- **Terminology: Surface vs. Interface - interchangeable**
Surface: b/w condensed phase and gas phase or vacuum
Interface: b/w two condensed phases. - better choice!
- **Interfaces:**
Vacuum vs. Liquid, Solid,
liquid vs. Liquid, Solid, Gas
Solid Vs. Liquid, Solid, Gas

Introduction – Terminology

- 실제 예

Table 2.1. Common interfaces of vital natural and technological importance.

Interface type	Occurance or application
Solid--vapor	Adsorption, catalysis, contamination, gas chromatography.
Solid--liquid	Cleaning and detergency, adhesion, lubrication, colloids.
Liquid--vapor	Coating, wetting, foams.
Liquid--liquid	Emulsions, detergency, tertiary oil recovery.

Introduction – THE NATURE OF INTERFACES

- **THE NATURE OF INTERFACES**
- **Existence of two phases : intensive properties of the system change b/w two.**
- **INTERFACIAL FREE ENERGY**
- **To extend or enlarge the interface - Need work!**
- **If $\Delta G < 0$: It cannot exist as a stable boundary.**
Spontaneous transformation
-
- **Kinetic Vs. Thermodynamic**
- **Thermodynamically Stable; ultimate goal, but take long time to achieve.**
- **Kinetically Stable, or Metastable: can be sufficient for particular goal.**

- **Interface and Energy**

떨 수 없는 관계

- **Minimum total free energy**
- **if G is high, it will be reduced to a minimum.**
- **The two phases will separate to the greatest extent.**

- **Composition Change - Kind of LeChatelier Principle.**

- **alter the energetic drive**
- **alter the rate**
- **or both**
 - **Prolonging the life of the dispersed system.**

Introduction – Surface Free Energy

- **Surface Free Energy**

What is it meant by?

Unique characters of surface stem from atoms and molecules at the surface and Interfaces.

Significantly different energies and reactivities.

New surface - Increase in free energy.

Proportional to the area (A)

proportional to the surface density of units.

Depend on the distance.

When distance is infinite - energy of the system becomes constant

Introduction – Surface Free Energy

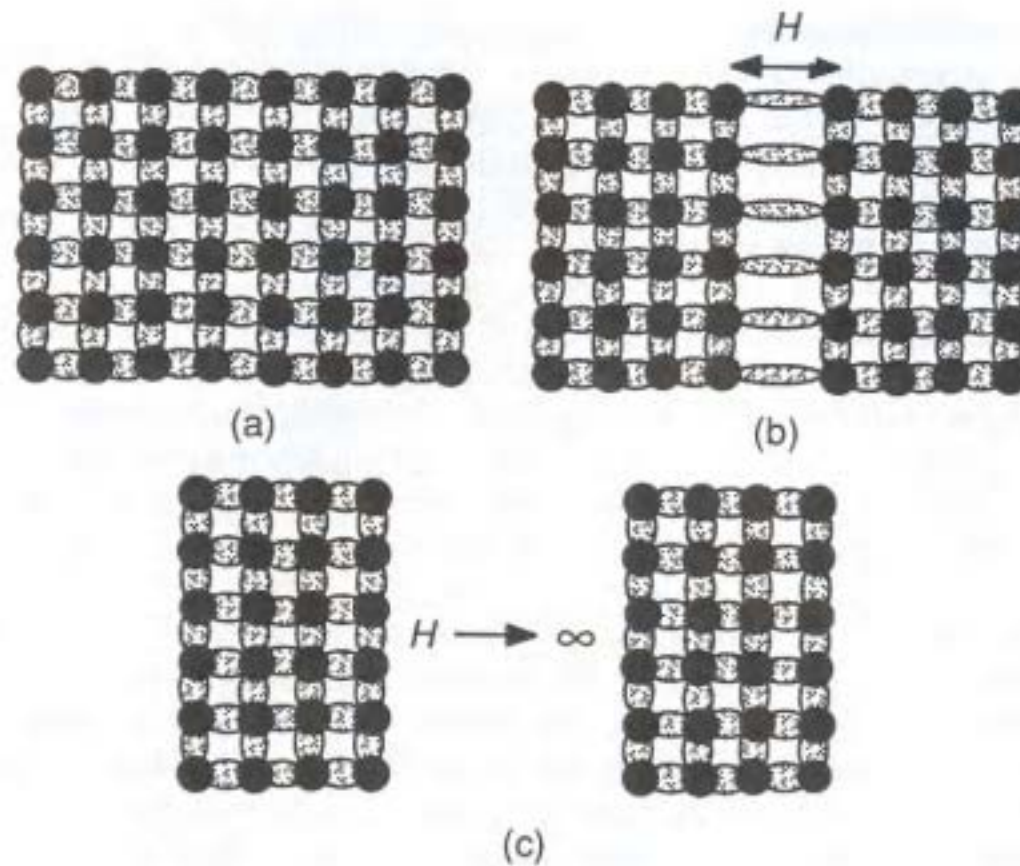


Figure 2.1. Schematic representation of changes in interatomic or intermolecular forces during formation of a new surface: (a) equilibrium position of bulk units; (b) at separation distance H , incipient surface units continue to interact, but to a reduced extent; (c) at separation distance of infinity (effectively) surface units interact only with adjacent bulk units, giving rise to the existence of an excess surface energy.

Introduction – Surface Free Energy

- **Surface Free Energy**

$$\Delta G = \Delta W = 2\sigma A$$

σ : Surface or interfacial tension or energy

W : the amount of reversible work necessary to overcome the attractive force between the units at the new surface or interface.

- **Work of cohesion, W_c**

표면장력이 σ 인 물질의 단위 면적을 두 면으로 나누는데 필요한 가역적인 일

$$W_c = 2\sigma$$

비가역적인 부분이 있다면: heat generation, chemical change, ..

- **Work of adhesion**

두개의 다른 물질이나 상을 계면에서 단위면적에 대하여 분리하는데 필요한 가역적인 일

$$W_a (12) = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{12}$$

Introduction – Surface Free Energy

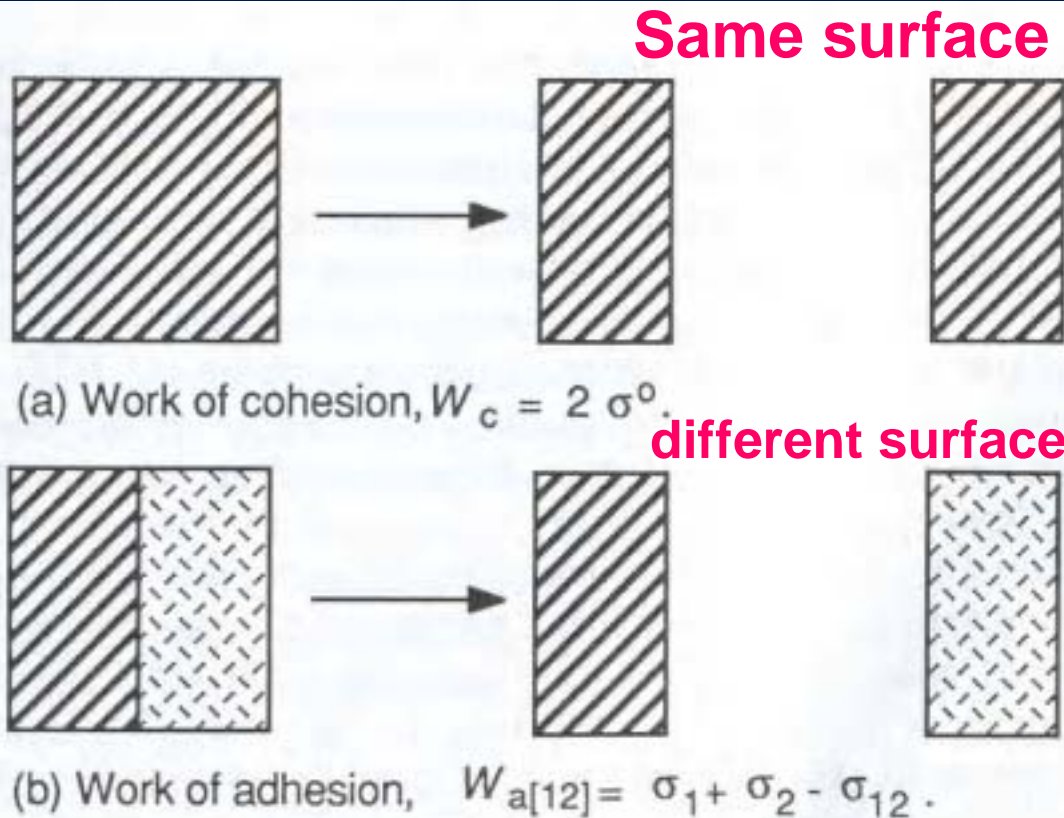


Figure 2.2. Schematic illustration of the works of cohesion and adhesion.

Introduction – Surface Free Energy

• Surface Free Energy

Problems:

One cm^3 of water is broken into droplets having a radius of 10^{-5} cm. If the surface tension of water is 72 dynes/cm, calculate the free energy of the fine droplets relative to that of the water.

Sol:

0.523 cal

$$s = 4\pi(1 \times 10^{-5})^2 = 1.26 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{drop}$$

$$n = 1 / \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \right] = 2.39 \times 10^{14} \text{ drops}$$

$$S = ns = 3.01 \times 10^5 \text{ cm}^2$$

$$\text{surface energy} = (72.8 \text{ dyne/cm}) \times 3.01 \times 10^5 \text{ cm}^2$$

$$= 2.19 \times 10^7 \text{ dyne} \cdot \text{cm} = 2.19 \times 10^7 \text{ ergs} = 2.19 \text{ J} \times (1 \text{ cal} / 4.184 \text{ J})$$

$$= 0.523 \text{ cal}$$

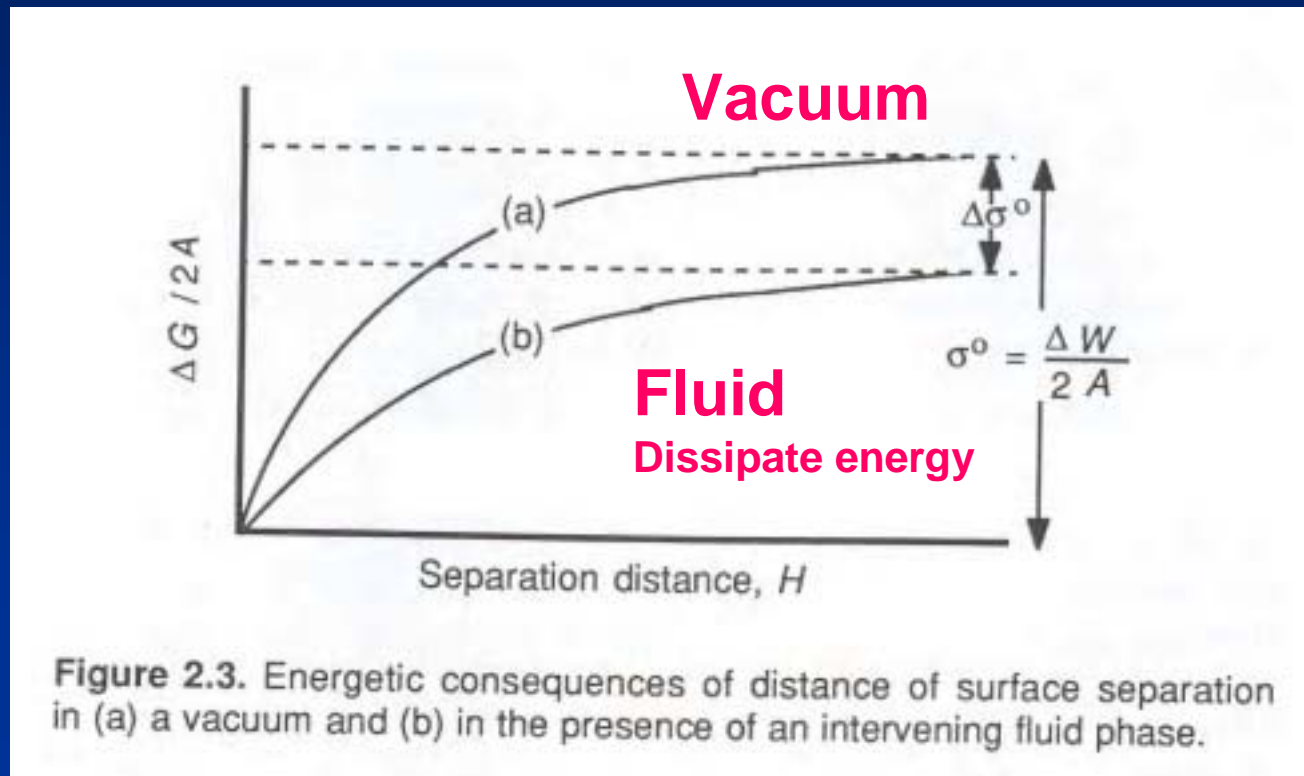
이 값의 의미?

Introduction – Energetics and New Surface

- Energetics and New Surface

Liquid phase dissipate some of the excess energy

- liquid-liquid, solid-liquid interfaces 는 interfacial tension이 매우 적다.



Introduction – Surface Free Energy

- **Increase In surface energy** → **Minimization of Surface E.**

- minimize in surface area -(Sphere,..)
- relocation of atom or molecules
- Adsorption

- **Forming New Surface**

Eg.) Sinking Needle (바늘을 증류수 위에 아주 살짝 올려 놓은 경우)
이 것이 물에 가라앉게 되서 계면이 늘어나는 것과 줄어드는 것이 있다.

Increasing water surface ↔ **vapor phase** , **and interface b/w needle and water**

Against (계면이 늘어나면서 **energy**가 증가하는 것에 대한 중력)

Force driving needle to sink (Mass X gravity).

Introduction – Force Acting b/w Molecules

- Force Acting b/w Molecules
- In Bulk Phase – equal strength in all side, time averaged equilibrium position
- At Interface – Pull into the bulk phase is stronger
Net density at the surface region is decreased. – more space b/w
- Surface Tension (Energy) - The force of the spring pulling along the surface
- 다음 page 그림 참조

Introduction – Force Acting b/w Molecules

- Force Acting b/w Molecules
- In Bulk Phase
- - At Interface

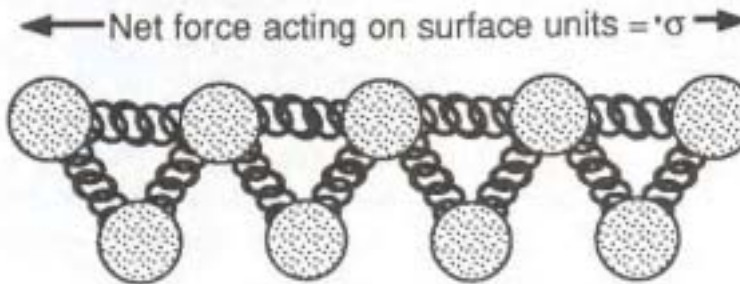


Bulk atom: net force = 0.



Surface atom: net attraction of surface atom into bulk.

(a)

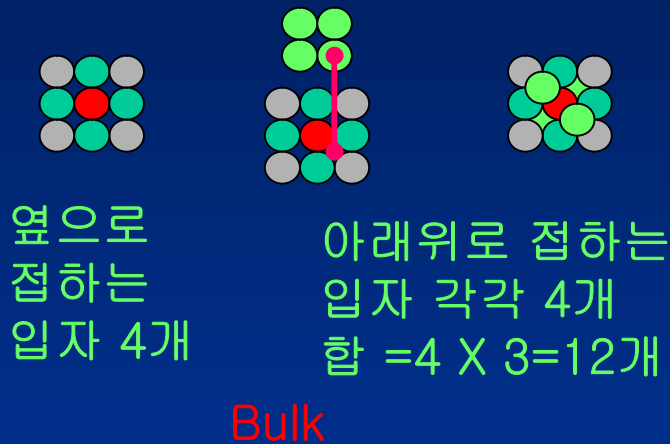


(b)

Figure 2.4. Schematic representation of the spring model of surface energy: (a) for the individual atom, location at the surface results in an unbalanced force pulling it into the bulk; (b) for the surface in general, the summation of the individual attraction for the units produces the net effect of surface tension or surface energy.

Introduction – Force Acting b/w Molecules

- Force Acting b/w Molecules
- In Bulk Phase - At Interface
- Consider a solid composed of spherical molecules in a close-packed arrangement.



The molecules are bound by a cohesive energy E per mole and $\epsilon = E/N$ per molecule. Each molecule is bound to twelve other; the bond strength is $\epsilon/12$. If the surface layer is close packed, a molecule on the surface is bonded to a total of only nine neighbors. Then the total binding energy of surface molecule is $9 \epsilon/12 = 3/4 \epsilon$. **75% of binding energy of a molecule in the bulk.** 이 값의 의미는?

Introduction – Force Acting b/w Molecules

- Application to Solid-Vacuum or Solid-Liquid Interfaces

Force and stress experienced by atoms and molecules near surface differ!

- Stress is not isotropic.

- Many deformation – Heterogeneous nature. – History Dependent

- **TENSION** is normally applied to the interface b/w two fluid phases.

- **ENERGY** is most often employed w/ at least one solid phase.

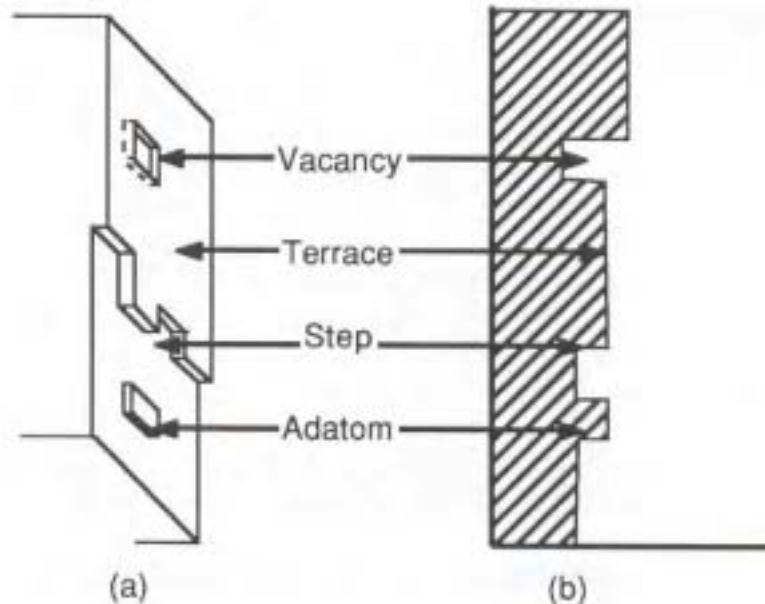


Figure 2.5. Schematic illustration of a "typical" solid interfacial region: (a) physical profile and (b) concentration profile.

Introduction – Standard Reference States

- **Standard Reference States**

상대적인 비교가 물리화학적 처리 간편

- **Zero Separation**을 기준
- 무한대에서 거리를 기준

Introduction – Interfacial Region

- **Molecular Nature of the Interfacial Region**
- -Free energy of surface arises due to asymmetric force acting on atoms or molecules.

- **Two Phases**
- Solid – Vacuum or inert gas
- Transition Region : one molecular thickness. Very Sharp Boundary
- Pure Liquid – Pure Vapor
- Transition Region : Several Molecular diameter thickness.
- Mixed Liquid –Vapor
- Transition Region : Depends on the volatility and miscibility

- **Temperature Dependence;**
- Higher Temp. -> thicker interface
- Above Critical Temp. -> No interface

Introduction – Interfacial Region

- Molecular Nature of the Interfacial Region
- schematics of Liquid – Vapor Interface

-

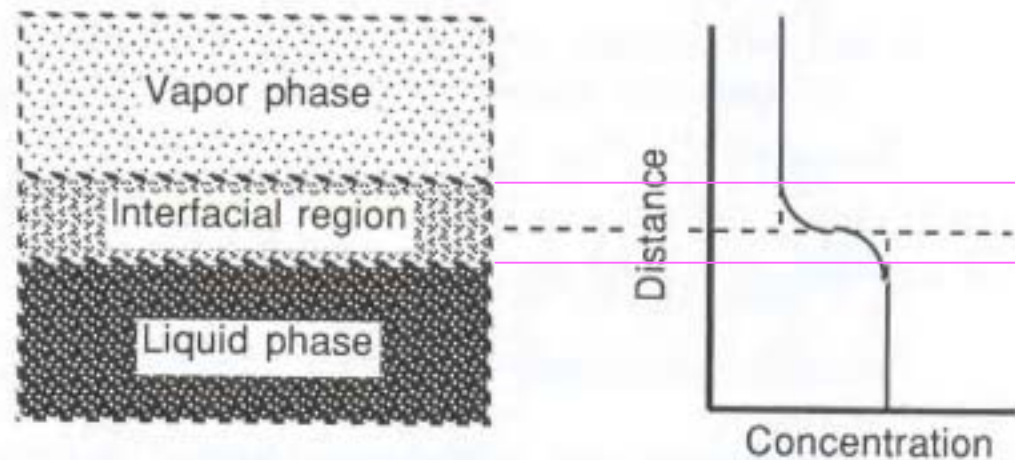


Figure 2.6. Schematic illustration of the change in concentration in going through a liquid–vapor interface.

Introduction – Interfacial Region

- schematics of Positive solute adsorption
- Solution – Fluid Solid - Solution

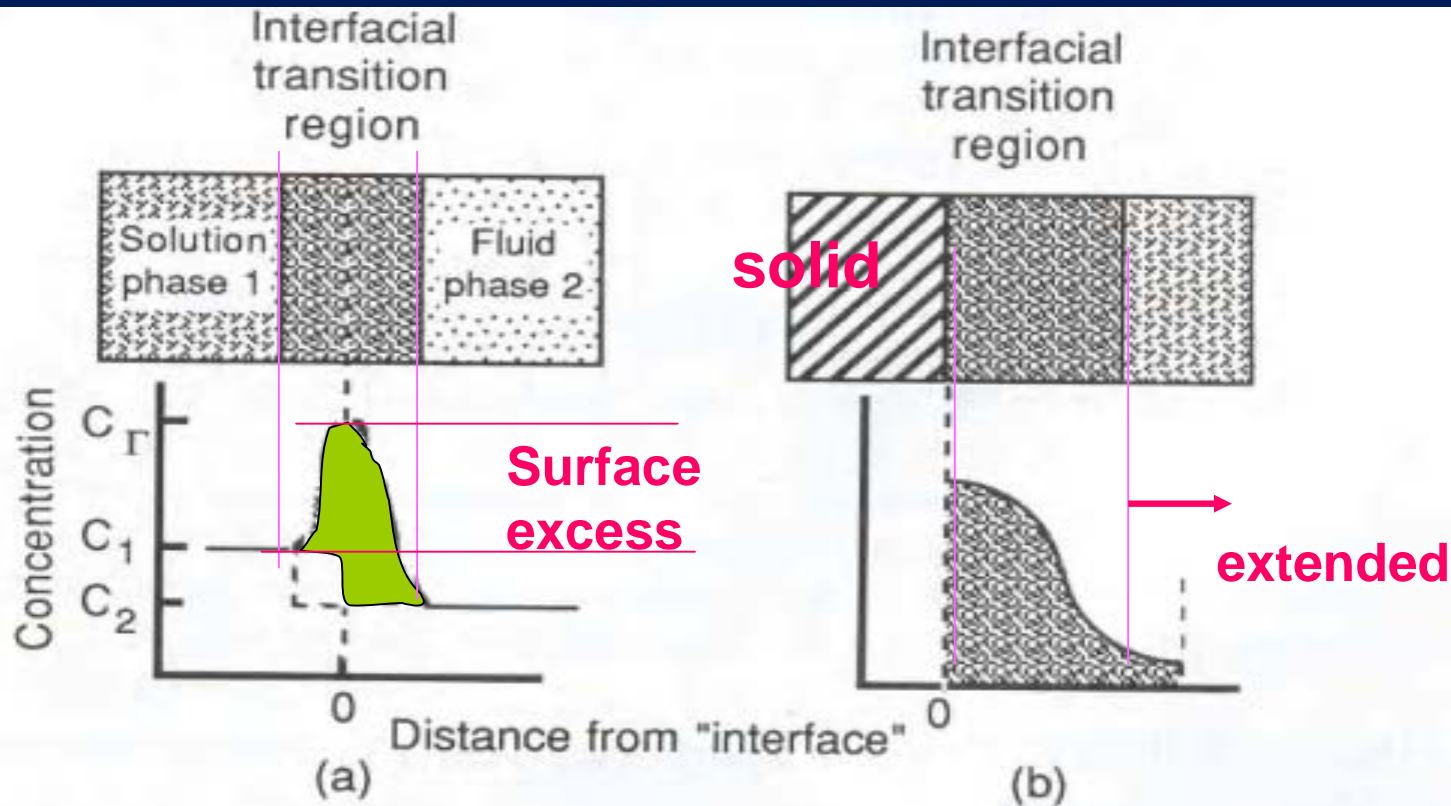


Figure 2.7. Schematic illustration of positive solute adsorption at (a) the solution--fluid and (b) solid--solution interfaces.

Introduction – Gibbs Surface Excess

- **The Gibbs Surface Excess**

System: Substance i

In one or two phases α and β .

$\alpha(C_i^\alpha)$, unit concentration of i in phase α , 는 균일.

$\beta(C_i^\beta)$ 도 균일

주어진 부피 $\alpha(V_\alpha)$ 와 $\beta(V_\beta)$ 에 대하여 i의 전체량인 n_i 는 다음과 같다.

$$n_i = (C_i^\alpha V_\alpha + C_i^\beta V_\beta)$$

그러나, C_i 가 interface를 지남에 따라 변하기 때문에 i의 양이 interface 영역에 따라 다르게 된다.

이 차이를 i에 대한 surface excess amount (n_i^σ)로 쓰고 다음 식과 같다.

$$n_i^\sigma = n_i - (C_i^\alpha V_\alpha + C_i^\beta V_\beta)$$

i 전체 양에서 각 phase에 분포된 양을 빼준 값.

Introduction – Gibbs Surface Excess

- **Interface**가 존재하기 때문에 n_i^σ 이 있게 된다. 이 양은 α 와 β 의 전이 영역에서 i 의 농도 변화 곡선에 의존하게 된다.
- 실제적인 측면에서 보면, **surface excess**는 표면에 흡착된 i 의 양으로 생각.
- 이론적으로 문제가 되는 것은, α 와 β 의 전이 영역을 정의하는 문제이다.
- **Gibb's**의 접근법에서는 **interface**를 다음과 같이 정의한다.
- - 한가지 물질의 농도(예: 물질 α)가 0이 되는 영역. - 용액에서는 α 가 용매가 된다.

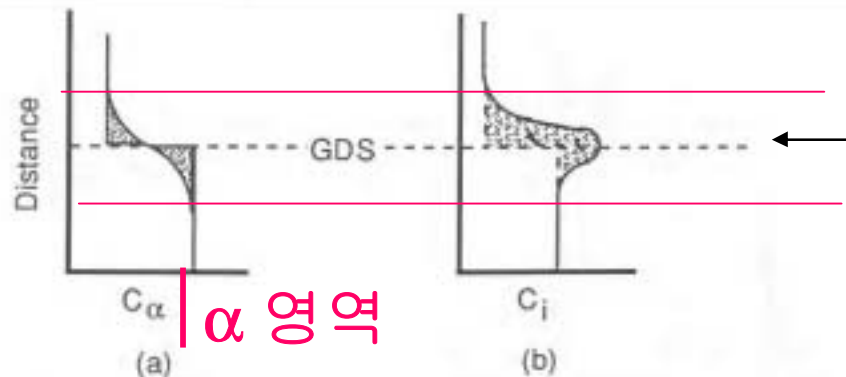


Figure 2.8. Illustration of the Gibbs approach to location of the dividing surface: (a) component α (solvent) and (b) component i (solute). The Gibbs dividing surface (GDS) is defined as the point where the shaded areas in (a) are equal --- ie, the adsorption of component α at the interface = 0.

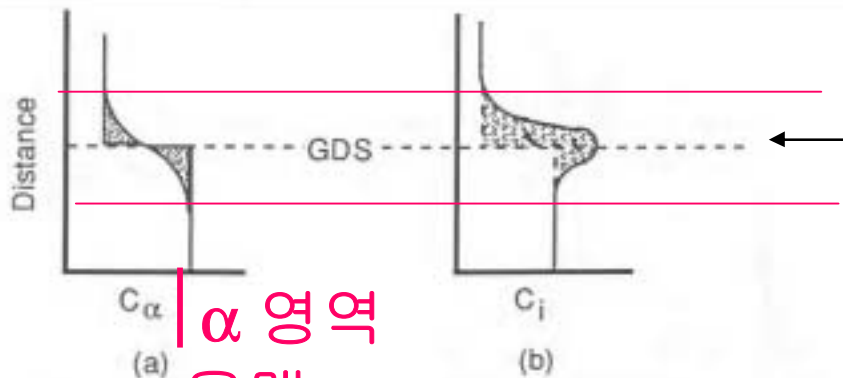
Gibbs Dividing Surface (GDS)
 그림 (a)에서 빗금 친 부분이 같아지는 점을 중심으로 설정

Introduction – Gibbs Surface Excess

- 계면을 A^σ 로 국한하면,
- α 에 대하여 i 의 surface excess conc. $\Gamma_i^{(\alpha)}$ 는 (과잉된 양을 면적으로 나눈다)

$$\Gamma_i^{(\alpha)} = n_i^\sigma / A^\sigma$$

Gibbs Plane은 수학적 모델로 평면을 의미하고, 실제로는 i 가 3차원적으로 존재한다. 이 수학적 모델로 Gibbs흡착식 나온다.



Gibbs Dividing Surface (GDS)
 그림 (a)에서 빗금 친 부분이 같아지는 점을 중심으로 설정

Figure 2.8. Illustration of the Gibbs approach to location of the dividing surface: (a) component α (solvent) and (b) component i (solute). The Gibbs dividing surface (GDS) is defined as the point where the shaded areas in (a) are equal --- ie, the adsorption of component α at the interface = 0.

Introduction – Adsorption

- **Adsorption**

- One way to lower the overall energy of a system.

- Mostly empirical observation and conceptual insight rather than fundamental first principles.

Computer can help to attack problems - still not practical.

Adsorption은 어떤 물질이 다른 물질의 표면에 묶여 있는 것을 말한다.

Introduction – Adsorption

- **Adsorption**

Liquid-Vapor가 Solid-Vapor보다 다루기 쉽다. –

Solid의 표면이 매우 불규칙하기 때문이고, 처리 과정에 의존적임.

Solid에 흡착이 이루어지는 경우

- solid는 **adsorbent**
- 흡착된 물질은 **adsorbate**

물질이 다른 상에 흡수되어 들어가는 경우까지를 포함하여 일반적인 용어는 **sorption** -

이러한 흡착과정을 다룰 때에는, 다음 두 가지를 꼭 생각해 주어야 한다.

- (1) 흡착된 물질이 계의 최종 평형 계면 에너지에 미치는 영향
- (2) 흡착과정의 속도론

- **Gibbs Adsorption equation**

Bulk phase α 의 상을 정의하기 위하여는, 온도 T^α , 부피 V^α , 조성 n_i^α 와 같은 변수를 확정 지어 주어야 한다.

계의 압력, P^α 가 확정되면, **Helmholtz free energy** F 가 다음과 같이 된다.

$$F^\alpha = -S^\alpha T^\alpha - P^\alpha V^\alpha - \sum \mu_i^\alpha n_i^\alpha \quad (2.7)$$

미분한 형은 (P 가 일정할때)

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - P^\alpha dV^\alpha - \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.8)$$

두 상이 존재하는 계에 대하여, 두 번째상을 β 상이라고 하자.

평형상태에서 T , P 와 **화학포텐셜** μ 가 두 상에서 같다.

단지 고려해 주어야 할 것은 계면의 존재로 인하여 전체계의 **energy**에 기여하는 부분을 고려하는 것이다.

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

- Gibbs Adsorption equation

전체 energy는

$$F^T = F^\alpha + F^\beta + F^\sigma \quad (2.9)$$

F^σ 는 interfacial free energy이다. Interfacial area가 상대적으로 작은 bulk의 경우에는 이것을 무시할 수 있다.

위에 있는 식과 같은 방법으로 표면의 자유에너지를 전개하면

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \sigma dA^\sigma - \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.10)$$

σ 는 interfacial tension between α and β . μ_i 는 bulk phase와 같다.

σdA^σ 는 위식에서 PdV 를 대체한 식이다. 부피 대신 면적을 사용하였다.

그리고, 표면장력의 경우에는 tension으로 잡아 당기는 힘이고, 압력은 미는 힘이 기 때문에 앞에 사용한 부호가 +로 바뀌었다.

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

- **Gibbs Adsorption equation**

bulk의 경우에 식 2.8을 적분하면, Gibbs-Duhem식을 얻을 수 있다.

$$F^\alpha = PV^\alpha - \sum \mu_i^\alpha n_i^\alpha \quad (2.11)$$

평형에서, 미분하게 되면,

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - V^\alpha dP + \sum n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0 \quad (2.12)$$

같은 방법을 interfacial phase에 적용하면,

$$-S^\sigma dT + A^\sigma d\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.13)$$

일정온도에서, 식 2.13은 다음과 같이 된다.

$$-d\sigma = \sum n_i^\sigma d\mu_i / A^\sigma \quad (2.14)$$

또는 $\Gamma_i = n_i^\sigma / A^\sigma$ 이면,

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.15)$$

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

Gibbs Adsorption equation

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.15)$$

surface excess concentration이 0이 되는 Gibbs dividing surface가 정의된 liquid-vapor계에서, 식 2.15의 적분은 필요하지 않고, 단지 liquid phase의 surface tension과 용질 i의 surface excess concentration, Γ_i ,과의 관계를 얻을 수 있다.

이 관계를 통하여 실험적으로 얻을 수 있는 surface tension을 통하여 surface excess concentration을 구할 수 있다.

Surface Tension (실험적 측정치) →

Surface Excess Conc. (구하기 힘든 값) + 기타 계에 대한 간접적 정보

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

- Gibbs Adsorption equation

보다 일반적으로 쓰이는 Gibbs adsorption equn. 은

$$d\sigma = - \sum \Gamma_2(1) d\mu_2 \quad (2.16)$$

여기서 2는 bulk phase 1에 녹아 있는 용질을 말한다.

평형에서는 각각의 구성 요소의 화학potential이 같기 때문에, interface에서의 μ_i 도 bulk phase의 값을 쓰면 된다.

$$d\mu_2 = RT \, d\ln a_2[1] = RT \, d\ln X_2 \gamma_2 \quad (2.17)$$

여기서 $a_2[1]$ 는 bulk phase [1]에서 2의 활동도.

X_2 는 mole fraction, γ_2 는 활동도 계수.

식2.16에 넣으면,

$$d\sigma = - \sum \Gamma_2(1) d\mu_2 = - RT \sum \Gamma_2(1) \, d\ln X_2 \gamma_2 \quad (2.18)$$

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

- Gibbs Adsorption equation

어떤 평형 상태에서거나, 물질의 화학 potential은 농도에 따라 증가한다. (물론 직선적으로 증가하는 것은 아니다.) μ_2 의 증가에 따라 Γ_2 도같이 증가하게 되고 표면장력 σ 는 줄게 된다.

[2](용질의 농도) \uparrow μ_2 \uparrow Γ_2 \uparrow σ \downarrow

표면에 매우 잘 흡착이 되는 물질을 **surface active material** 또는 **surfactant**라 한다.

bulk에서의 농도가 조그만 변해도 표면장력이 심하게 변하는 물질이다.

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

- Gibbs Adsorption equation
- $d\sigma = - \sum \Gamma_2(1) d\mu_2 = - RT \sum \Gamma_2(1) d \ln X_2 \gamma_2$ (2.18)

농도가 매우 작은 경우에 γ_2 는 1에 가깝기 때문에 식 2.18에서 마지막 항이 몰농도인 c_2 로 쓸 수 있다. 따라서 표면에 부착되는 양의 상대적인 비교를 위하여는 계면장력을 측정함으로써 알 수 있다.

$$\Gamma_2(1) = -1/RT [d\sigma / d \ln c_2] \quad (2.19)$$

Liquid - Liquid interface에서는 σ 측정 후 Γ 를 계산.

Solid - Liquid interface에서는 σ 측정이 안되므로, 직접 Γ 를 측정한다.

Introduction – Gibbs Adsorption Eq.

- **Gibbs Adsorption equation**

이러한 양의 측정은 다음과 같은 분야에 중요하다.

- Colloidal stability
- wetting phenomena, fluid displacement in capillary
- emulsification and demulsification
- foam formation and destruction
- adhesion
- lubrication
- Pharmaceuticals, cosmetics, food preparation, inks, paints, adhesives, lubricants, crude oil recovery techniques, mineral ore separations, wastewater treatment, heterogeneous catalysis, lithographic and xerographic printing techniques, microelectronic fabrication, photographic and magnetic recording media.