



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

МАТВЕЕНКО
ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

МАТВЕЕНКО В.Н.

ЛЕКЦИИ

ХИМФАК МГУ



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
БЕДЖАНЯНА АРАМА АРТАКОВИЧА



Содержание

Лекция 1. Вводная лекция	4
История становления коллоидной химии	4
Предмет и классификация дисперсных систем	5
Поверхностные явления	6
Лекция 2. Поверхностное натяжение. Капиллярные явления.	9
Поверхностное натяжение	9
Капиллярные явления	11
Поведение жидкостей на границе раздела фаз	15
Адгезия и когезия	17
Лекция 3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	18
Броуновское движение	18
Диффузия в коллоидных системах	18
Понятие о теории флуктуаций	19
Седиментация в дисперсных системах	20
седиментационно-диффузное равновесие в дисперсных системах	22
Стабильность коллоидных систем	22
Межмолекулярные взаимодействия	23
Лекция 4. Термодинамика поверхностных явлений	26
Основные соотношения из термодинамики	26
Изменение энергии поверхности разрыва в дисперсной системе.	26
Адсорбция	30
Поверхностная активность	32
Изменение энергии поверхностных явлений, Уравнение Шишковского и Ленгмюра.	34
Весы Ленгмюра.	36
Лекция 5. Поверхностно-активные вещества	39
Классификация поверхностно-активных веществ	39
Химическая классификация	41
Неионогенные ПАВ	43
Амфотерные ПАВ	44
Биологическое разложение ПАВ	45
Применение ПАВ	45
Лекция 6. Электрические Свойства дисперсных систем.	47
Электрокапиллярные явления.	47
Лифобные системы	48
Двойной электрический слой	49
Перезарядка поверхности	54
Лекция 7. Электрокинетические явления	56
Электрические свойства дисперсных систем	57

Электроосмос. Измерение электроосмоса	58
Электрофорез	59
Потенциал протекания (потенциал Квинке)	61
Потенциалоседания	61
Лекция 8. ДЛФО	64
Лекция 8. ДЛФО	64
Устойчивость гидрофобных систем ДЛФО	64
Рактационные	65
Энергия молекулярного притяжения	68
Энергия электростатического отталкивания	69
Структурно- механический барьер	73
Скорость коагуляции	74
Лекция 9. Эмульсии	76
Лекция 9. Эмульсии	76
Оптические свойства эмульсий	77
Макроэмульсии.	78
Микроэмульсии	78
Принцип подбора эмульгатора	82
Лекция 10. Реология	83
Определение реологии. Реология как наука	83
Упругий тел	84
Вязкоупругость	87
Основы реологии	88
Реологические свойства дисперсных систем	92
Лекция 11. Пены, аэрозоли, порошки.	95
Пены	95
Системы с жидкой дисперсионной средой – Аэрозоли.	97
Порошки	98
Системы с твердой дисперсионной средой. Твердые пены.	100
Лекция 12. Коллоидные системы с дисперсией пузырьков.	102
Сонoluminescence	102
Кавитация	102
Лекция 13. Физико-химическая механика.	106
Эффект Ребиндера	108
Механохимия	112

Лекция 1. Коллоидная химия как наука. Предмет изучения

История становления коллоидной химии

- **XVII в.** Описание гидрозоль золота **Ю. В. Ван-Марк** рекомендовавшего его в медицинской практике под названием "истинного питьевого золота".
- **1785 г.** **И. Г. Егорович Ловиц** открыл явление адсорбции из раствора на угле и предложил использовать это явление для практических целей – очистки спирта и других веществ.
- **1797 г.** **А. А. Мусин-Пушкин** впервые открыл и описал золи ртути – классический пример коллоидной дисперсной системы.
- **1809 г.** **Ф. Ф. Рес** открыл явление электроосмоса и **каффен** (электрофореза).
- **1851 г.** **Ф. Сельми** описал свойство берлинской лазури, коллоидной серы и хлорида серебра.
- **1858 г.** **Карл Вильгельм фон Нэгели** ввел в науку термин мицелла и мицеллярный раствор.
- **1861 г.** Введение термина "коллоидная химия" английским ученым **Уильямом Гремом**.
- **1903 г.** Русский химик ботаник **Цвет** открыл явление хроматографии.
- **1906 г.** Оформление коллоидной химии как самостоятельной науки с выходом печатного издания "Коллоидная химия" основанного немецким ученым **Вильгельмом Освальдом** в г. **Лейпциге**.
- **1907 г.** **Т. Сведберг** экспериментально подтвердил теорию броуновского движения, создан метод **ультрацентрифугирования**.
- **1904 г.** **Альберт Эйнштейн** и независимо от него **Марианни Смолуховский** разработали теорию броуновского движения.
- **1903-1913 г.** **Жан Батист Перрен** проводил исследование коллоидных систем, создал прибор для изучения электроосмоса, на основании исследования броуновского движения провел расчет размеров атома и определил значение числа Авогадро. **Нобелевской премии 1926 г.**
- **1904-1935 г.** **Антон Владимирович Думанский**: Основатель "Коллоидного журнала лаборатории коллоидной химии в Киеве и института коллоидной химии в Воронеже.

- **1925. г** Нобелевская премия получена Рихардом Адольфом Жигмонди за ~~установление~~ гетерогенной природы ~~коллоидных~~ растворов и за разработанные в этой связи методы инструментального исследования (создание щелевого микроскопа).
- **1922-1923 г.** Песков Николай Петрович развив представление об устойчивости дисперсных систем и нарушении их стабильности в присутствии электролитов.
- **1932 г.** Ирвинг Ленгмюр, Нобелевская премия за изучение в области поверхностных явлений (развитие теории строения адсорбционных слоев на поверхности жидкостей).

Предмет и классификация дисперсных систем

Коллоидная химия это наука о дисперсном состоянии вещества, о дисперсных системах и поверхностных явлениях протекающих в них. Дисперсные системы – образования из двух или большего числа фаз (тел), которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Дисперсное состояние вещества – высоко раздробленное состояние вещества.

Прежде чем перейти к классификациям, рассмотрим размеры классических дисперсионных систем (табл. 1). Как можно видеть, их размеры варьируются от 50 мкм (песчаные грунты) до 1 нм (тонкие поры угля).

~~табл~~ 1. Размеры частиц основных типов дисперсных систем

Грунты песчаные	50 мкм
Грунты пылевые	1-50 мкм
Эритроциты крови человека	7 мкм
Кишечная палочка	3 мкм
Вирус гриппа	0,1 мкм
Золь Au (синий)	50 нм
мут в природных водах	10-100 нм
Дым (древесный уголь)	30-40 нм
Золь Au (красный)	20 нм
Вирус ящура	10 нм
Молекула глицерина	10 нм
Золь Au (зародышевый)	3 нм
тонкие поры угля	1-10 нм

Существуют три типа классификаций коллоидных систем: по агрегатному состоянию, по межфазному взаимодействию и по структуре. Классификации по агрегатному состоянию и по структуре являются описательными, и только межфазная классификация имеет явный физический смысл.

В классификации по агрегатному состоянию, определяющими являются термины дисперсная фаза – *что* находится и дисперсионная среда – в среде *чего* находится фаза (табл. 2).

Таблица 2. Классификация систем по агрегатному состоянию

дисп. фаза	дисп. среда	обозн.	тип системы	примеры
твердая	жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии	золи в природных водах, золи металлов
жидкая	жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть
газообразная	жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии	Мыльная пена
твердая	твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, сплавы, самоцветы
газообразная	твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы	Пемза, силикагель, активные угли
твердая	газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, туманы)	Табачный дым, угольная пыль
жидкая	газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Кучевые облака, тучи туманы
газообразная	газообразная	Г/Г	Системы с флукт. плотности	Атмосфера Земли

В классификации по структуре системы делятся на свободnodисперсные (частицы перемещаются свободно в системе) и связnodисперсные (одна из фаз не может перемещаться свободно по системе). Представителями свободnodисперсных систем являются суспензии, эмульсии, золи. К связnodисперсным обычно относят различные гели, студни, пены.

В классификации по межфазному взаимодействию системы различают по степени проявления межмолекулярных сил на границе раздела фаз при взаимодействии дисперсионной среды с дисперсной фазой. Выделяет два типа систем:

- Лифильные – сильное межмолекулярное взаимодействие, термодинамически устойчивы, образуются самопроизвольно (микроэмульсии, мицеллярные системы ПАВ, жидкокристаллические системы).
- Лифобные – слабое межмолекулярное взаимодействие, термодинамически неустойчивы (гидрозоли металлов, латексы).

Поверхностные явления

Поверхностные явления – физико-химические явления, обусловленные особыми свойствами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел. Общее свойство этих слоев – избыточная энергия $F = \sigma S$. Поверхностные явления удобно классифициро-

вать исходя из объединенного уравнения первого и второго начала термодинамики

$$dG = SdT + VdP + \sigma ds + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i + \varphi dq \quad (1)$$

где G - энергия Гиббса, S - энтропия, T - температура, V - объем, P - давление, σ - поверхностное натяжение, s - площадь поверхности, μ_i - химический потенциал, n_i - число молей компонента, φ - электрический потенциал, q - количество электричества. Главным интересом коллоидной химии является слагаемое σds , определенное как избыток энергии, находящийся на границе раздела фаз. Поверхностную энергию σds мы можем представить как совокупность всех энергий входящих в уравнение, т.е. из любого вида энергии мы можем перейти к поверхностной энергии и наоборот.

Термодинамически поверхностные явления разделяют на *самопроизвольные*, протекающие без затрат энергии и *несамопроизвольные*, протекающие с затратами энергии в систему (перемешивание, нагревание системы и т.п.)

Самопроизвольные процессы в свою очередь могут происходить с уменьшением поверхностной энергии системы, (что может быть обусловлено уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз, например, при использовании ПАВ), с уменьшением общей поверхности системы и, в особых случаях, с увеличением поверхностной энергии системы.

Явления, проходящие с уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз:

- **Образование огранки кристаллов** – вследствие нахождения в минимуме поверхностной энергии, согласно принципу Гиббса-Кюри-Вульфа.
- **Коагуляция** – слипание частиц в золях, суспензиях.
- **Адсорбция** – ~~концентрирование~~ в поверхностном слое веществ, понижающих свободную поверхностную энергию.
- **Электроповерхностные** явления – двойной электрический слой или межфазный скачок потенциала (электрофорез, электроосмос, потенциал протекания и потенциал оседания).
- **Адгезия** – прилипание жидкости к твердому телу (понижение свободной поверхностной энергии).
- **Раскание** – ~~опа~~ жидкость растекается по поверхности другой
- **Конденсация** – гетерогенное образование зародышей новой фазы.

Явления, проходящие с уменьшением общей поверхности:

- **Спекание** – появление ~~клинков~~ между частицами в порошках.
- **Капиллярные явления**: туманы, ~~павье~~ пузырьки.
- **Собирательная рекристаллизация** – укрупнение зерен в поликристаллических материалах.

- **Коалесценция** – слияние **капель**
- **Изотермическая перегонка** – увеличение объема крупных **капель** за счет мелких.

Явления, проходящие с увеличением поверхностной энергии системы:

- **Образование устойчивых лиофильных коллоидных систем**, при этом увеличение поверхностной энергии (из-за измельчения частиц) **компенсируется** их участием в тепловом движении с соответствующим возрастанием энтропии (критические эмульсии, микроэмульсии, жидкие кристаллы).

Сенергод **образовании зародышей новой фазы.** Конденсация паров, кристаллизация из раствора и расплава. Увеличение энергии системы из-за образования новой поверхности **компенсируется** уменьшением химического потенциала при фазовых переходах второго рода.

Несамостоятельные поверхностные явления:

- **Физико-химическая механика:** эффект Рундана (уменьшение прочности материала), эффект Иоффе (увеличение прочности материала)
- **Механохимия:** Активация атомов или молекул поверхностного слоя в момент разрушения.

Лекция 2. Поверхностное натяжение. Капиллярные явления.

Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение – фактор интенсивности поверхностной энергии. Существование данной энергии обусловлено нескомпенсированностью поля межмолекулярных сил на межфазной поверхности. Если рассмотреть математически, то объединив уравнения 1-го и 2-го начал термодинамики для гетерогенной системы получаем:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i + \varphi dq \quad (2)$$

и при $S, V, n, q = const$, $\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{s,V,n,q}$ или относительно других потенциалов

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{s,V,n,q} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{s,P,n,q} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n,q} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n,q} \quad (3)$$

Таким образом, поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при соответствующих постоянных параметрах.

Изменение энергии поверхности можно представить через энергию Гиббса, приходящуюся на единицу поверхности $G = G_s S$ или $dG = d(G_s S)$, тогда

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial s} = G_s + s \left(\frac{\partial G_s}{\partial s} \right) \quad (4)$$

где второе слагаемое в уравнении зависит от того какое состояние вещества мы рассматриваем (табл. 3). Как можно видеть, для растворов добавок не равен нулю, и, следовательно, при изменении площади поверхности меняется состав поверхностного слоя. Для индивидуальных веществ такого не происходит.

Поверхностное натяжение также можно определить, представив его как работу, расходуемую на обратимый разрыв столбика жидкости с поперечным сечением 1/2 единицы площади, так как при разрыве образуется новая поверхность с площадью единица. Поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей. Чем сильнее межмолекулярные связи, тем больше поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Единицы измерения поверхностного натяжения Дж/м² = Н/м.

В табл 4 представлено, какие значения принимает энергия поверхностного натяжения для некоторых веществ. Самую большую поверхностную энергию, и вследствие этого самую большую прочность имеет алмаз, а самую маленькую энергию имеет жидкий гелий, вследствие чего он, например, проявляет свойство сверхтекучести.

3. Виды зависимостей энергии Гиббса от площади поверхности

Индивидуальные вещества $\frac{\partial G_s}{\partial s} = 0$	Растворы $\frac{\partial G_s}{\partial s} \neq 0$
Термодинамические потенциалы единицы поверхности не изменяются с изменением площади поверхности	Удельная энергия Гиббса поверхности зависит от удельной поверхности, и, в зависимости от последней, изменяется состав поверхностного слоя
Поверхностное натяжение индивидуальных веществ является удельной энергией Гиббса (энергией Гиббса приходящейся на единицу поверхности). Общая энергия Гиббса поверхности линейно связана с площадью поверхности до очень больших удельных величин	Поверхностное натяжение в растворах не равно энергии Гиббса

4. Энергия поверхностного натяжения для некоторых веществ

Вещество	Т, К	σ , мДж/м ²	Вещество	Т, К	σ , мДж/м ²
Азот	3	0,22	B_2O_3	1173	80
Аммиак	80	8,27	Al_2O_3 (тв)	2353	700
Этанол	298	24,25	Al_2O_3 (ж)	2123	905
углерода	298	17,9	Кварцевое стекло	298	740
Бензол	298	22,1	MgO	298	1000
Сероуглерод	298	25,02	NaCl(ж)	1074	114
Муравьиная кислота	298	28,2	Na_2SO_4 (ж)	1157	196
Анилин	298	31,5	Свинец(ж)	623	442
Вода	298	36,6	Серебро(ж)	1273	920
Лед	298	43,2	Серебро(тв)	1023	1140
Ртуть	298	71,995	Медь(ж)	1393	1270
	270	120	Вольфрам	298	6814
	298	473,5	Алмаз	298	11400

5. Соотношение вкладов различных взаимодействий

Вклад	Соотношение
Ионные взаимодействия	1000
Водородные связи	100
Диполь-дипольные взаимодействия	10
Дисперсионное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса)	1

Вклады различных сил в энергию поверхностного натяжения можно видеть в табл. 5. Видно, что дисперсионные силы на порядок меньше всех остальных, и их вклад будет учитываться только при отсутствии более высоких по энергии взаимодействий.

Капиллярные явления

Запишем еще раз, чему равна энергия Гиббса

$$dG = SdT + VdP + \sigma dS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i + \varphi dq \quad (5)$$

Слагаемое VdP в уравнении отвечает за механическую работу в системе или за так называемые капиллярные явления.

Перед тем как перейти к рассмотрению капиллярных явлений пронаблюдаем, как изменяется площадь поверхности одного и того же объема вещества от степени его раздробленности (рис.1).

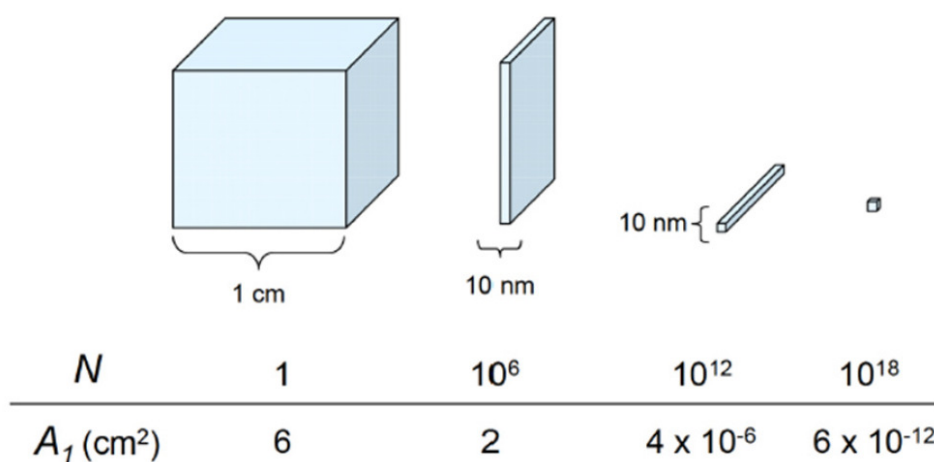


Рис. 1. Зависимость площади поверхности вещества от степени раздробленности

На рисунке N - количество частиц, A_1 - площадь поверхности одной частицы, A_{tot} - суммарная площадь поверхности частиц. Видно, что при делении блока на 10^6 частей площадь увеличивается на величину того же порядка, что в свою очередь очень сильно повышает поверхностную энергию. Характеристикой степени раздробленности системы можно выбрать один из следующих параметров:

- 1) Определяющий (минимальный) размер элемента дисперсной системы a , например толщина пленки, нити, или размер частицы.
- 2) Дисперсность D – величина, обратная определяющему размеру. $D = 1/a$.
- 3) Удельная поверхность. Определяется как отношение площади межфазной поверхности к суммарному объему всех элементов дисперсной фазы. $s_{уд}^* = s/V$.
- 4) Чаще вместо удельной поверхности используют удельную поверхность по массе, деля площадь не на объем всех элементов, а на их массу: $s_{уд} = s/m = \frac{s}{V\rho} = s_{уд}^*/\rho$.

Расчет величин $s_{уд}^*$ для некоторых систем:

- Пленка квадратной формы

$$s_{уд}^* = s/V = \frac{2nB^2}{naB^2} = 2/a = 2D \quad (6)$$

- Нити квадратного сечения

$$s_{уд}^* = s/V = \frac{4naB}{nBa^2} = 4/a = 4D \quad (7)$$

- Частицы в форме кубика

$$s_{уд}^* = s/V = \frac{6na^2}{na^3} = 6/a = 6D \quad (8)$$

- Сферические частицы

$$s_{уд}^* = s/V = \frac{6nd^2}{nad^2} = 6/a = 6D \quad (9)$$

Данные соотношения позволяют качественно соотносить размеры удельных поверхностей в зависимости от формы частиц. Если построить графическую зависимость, то видно что $s_{уд}^*$ обратно пропорционально размеру частиц и прямо пропорциональна степени раздробленности (рис.2).

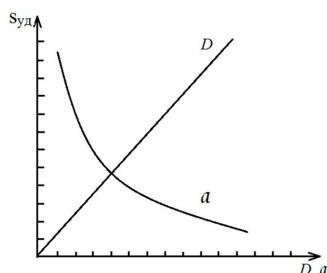


Рис. 2. Зависимость удельной площади от размера частиц и степени раздробленности

Введя понятие дисперсности мы можем перейти к капиллярным эффектам.

Капиллярное давление – разность давлений в двух объемных фазах разделенных искривленной поверхностью. Капиллярное давление всегда направлено к центру кривизны, стремясь "распрямить" поверхность. Характеристика кривизны поверхности рассчитывается по формуле $C = 0,5(ds/dV)$. С учетом $D = ds/dV$ получаем, $C = 0,5D$.

Для сферических частиц $C = 0,5 \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = 1/r$, где r – радиус частицы. Значение капиллярного давления определяется по закону Лапласа. Для его вывода, найдем разницу свободной энергии для двух фаз a и b находящихся в равновесии

$$dF = -P^a dV^a - P^b dV^b + \sigma ds \quad (10)$$

Так как при равновесии $dF = 0$, и учитывая, что один и тот же объем переходит из фазы в фазу, получаем

$$(P^a - P^b)dV^a = \sigma ds \quad (11)$$

и, следовательно (рис.3)

$$P_k = \frac{\sigma ds}{dV} = \frac{2\sigma}{r} \quad (12)$$

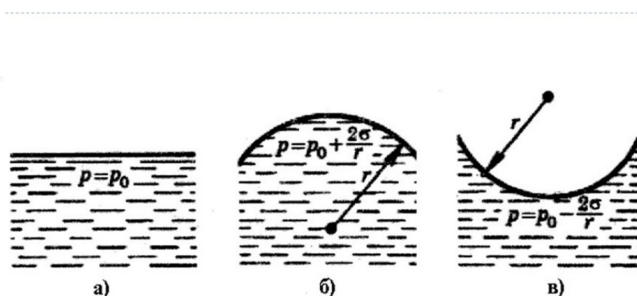


Рис. 3. Закон Лапласа для сферических частиц и капилляров

Данный избыток давления в капиллярах компенсируется давлением столба в капилляре $\Delta p = (\rho - \rho_0)gh = 2\sigma/r$, тогда высота столба по формуле, впервые выведенной Жюреном (рис.4):

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0(\rho - \rho_0)g} \quad (13)$$

Как видно из соотношений, при $\theta < \pi/2$ происходит смачивание капилляра, при $\theta > \pi/2$ капилляр не смачивается.

Если же рассматривается условие полного смачивания ($\cos \theta = 1$) и учитывается что плотность газа намного меньше плотности жидкости, уравнение Жюрена принимает вид

$$h = \frac{2\sigma}{r_0 \rho g} \quad (14)$$

Закон Лапласа верен не только для капилляра, но и для капли в большом объеме газа. Разница давления для сферической капли тогда будет иметь вид $P_k = \frac{\sigma ds}{dV} = \frac{2\sigma}{r}$, а в общем случае для системы любой формы получаем

$$P_k = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (15)$$

где r_1 и r_2 это внешние радиусы кривизны/

Примеры капиллярных эффектов:

- Поднятие грунтовых вод в почвах.
- Пропитка бумаг и тканей (поднятие жидкостей в порах).

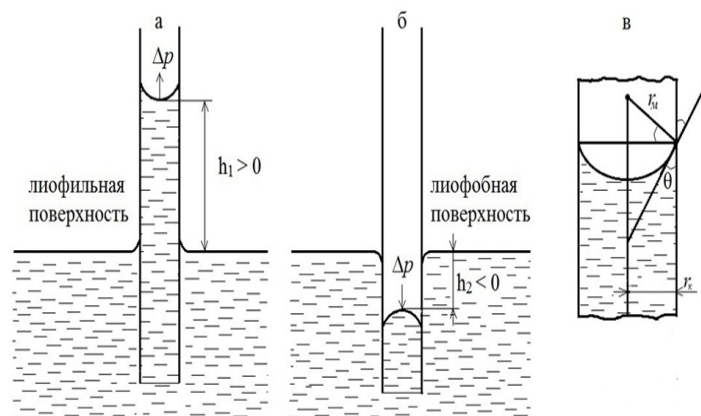


Рис. 4. Эффект смачивания капилляра

- Водонепроницаемость тканей (ткани пропитываются веществами, которые вода не смачивает).
- Питание растений (подъем воды из почвы по волокнам древесины).

В капиллярах также проявляется Закон Томсона (Кельвина) – увеличение давления при искривлении поверхности приводит к росту химического потенциала жидкости. В капиллярах закон Томпсона описывает капиллярную конденсацию: $dG_{disp} = -SdT + VdP$. При $T = const$ получаем $dG_{disp} = V_m dP$ и при переходе к приращением с учетом закона Лапласа получаем

$$\Delta G_{disp} = V_m \frac{2\sigma}{r} \quad (16)$$

что при условии $\Delta G_{disp} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}$ дает

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (17)$$

Таким образом, капиллярная конденсация происходит при давлении пара ниже давления насыщенного пара данной жидкости над **плоской** поверхностью. Примером капиллярной конденсации может служить конденсация влаги на вогнутых менисках в порах почвы при влажности менее 100 %, что приводит к образованию росы и позволяет выживать растениям в засушливых зонах

Аналогично для случая пузырька жидкости в газе: $\Delta\mu'$ -хим. пот. жидкости, $\Delta\mu''$ -хим. пот. пара

$$\Delta\mu' = 2\sigma V_m / r \quad (18)$$

$$\Delta\mu'' = RT \ln [p(r)/p_0] \quad (19)$$

тогда при $\Delta\mu' = \Delta\mu''$, $p(r) = p_0 \exp(2\sigma V_m / rRT)$ или

$$p(r) \approx p_0 (1 + 2\sigma V_m / rRT) \quad (20)$$

и, следовательно

$$\frac{(p(r) - p_0)}{p_0} \approx \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (21)$$

В приложении закона Томпсона к каплям мы можем говорить о так называемой изотермической перегонке – испарении малых капель и конденсация пара на более крупных частицах, а также на плоской поверхности. Величина RT/V_m близка к молекулярному давлению (K), поэтому отношение $2\sigma V_m/rRT \approx p_\sigma K$. Классическим примером изотермической перегонки является формирование дождя – укрупнение малых капель за счет испарения больших в облаках.

Растворение кристалла можно рассмотреть аналогично испарению жидкости (уравнение Гиббса-Френдлиха-Оствальда)

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (22)$$

где c_r – растворимость вещества в высокодисперсном состоянии при наличии искривленной поверхности, c_∞ – растворимость крупных частиц вещества. Например, данному закону подчиняется самопроизвольное укрупнение частиц кристаллических осадков за счет диффузионного переноса веществ от малых кристаллов к большим (рост кристаллов). Также из закона следует зависимость растворимости вещества от кривизны поверхности частиц

$$c(r) = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (23)$$

Данная зависимость описывает явление рекристаллизации, например, практически нерастворимые вещества в дисперсном состоянии благодаря повышенной растворимости начинают показывать биологическую активность (химия Au).

Если вернуться к уравнению $dG_{disp} = -SdT + VdP$, и принять $S = const$ (условие фазового перехода), тогда путем преобразований можно найти изменение температуры фазового перехода (плавления и испарения) при уменьшении размера частиц:

$$\Delta T = \sigma \frac{ds}{dV} \frac{V_m}{\Delta H} T_0 \quad (24)$$

Например, калий при радиусе частиц 20 нм имеет температуру плавления -223°C , когда при макроразмерах она составляет 63°C .

При уменьшении кривизны поверхности увеличивается химическая активность вещества. Ярчайшим примером является взрывоопасность измельченных взвесей в обычном состоянии не опасных материалов (мука, угольная пыль, алюминиевая пудра). Причиной повышенной химической активности является резкое увеличение разорванных химических связей при образовании поверхности раздела в результате диспергирования.

Поведение капли на границе раздела фаз

Рассмотрим поведение капли на границе раздела фаз твердое-газ (рис.5). По геометрическому построению получаем

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})/\sigma_{\text{жг}} \quad (25)$$

Полученное соотношение носит название закон Юнга. Из него следует, что:

- при $\sigma_{тг} > \sigma_{жг}$, $\cos\theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ краевой угол острый и жидкость смачивает поверхность;
- при $\sigma_{тг} < \sigma_{жг}$, $\cos\theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ краевой угол тупой и жидкость не смачивает поверхность;
- при $\sigma_{тг} = \sigma_{жг}$, $\cos\theta = 0$, $\theta \rightarrow 0^\circ$ краевой угол не устанавливается и жидкость растекается по поверхности.

Значения угла смачивания водой для некоторых веществ : кварц - 0° малахит - 17° , графит - 55° , тальк - 69° , парафин - 106° , фторопласт - 108° .

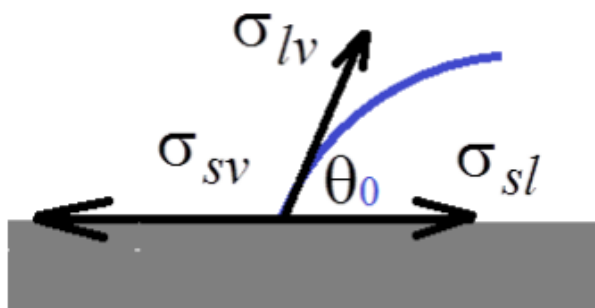


Рис. 5. Вывод закона Юнга

Рассмотрим, что будет, если нанести две жидкости на твердую поверхность, т. е. случай избирательного смачивания. Возможны два варианта:

- вода смачивает лучше, чем углеводород ($\theta < 90^\circ$), поверхность - гидрофильная (олеофобная).
- неполярный углеводород лучше смачивает ($\theta > 90^\circ$), то поверхность - гидрофобная (олеофильная)

Угол θ также может принимать значения или 0 или 180° , причем при $\theta = 0^\circ$ более полярная жидкость растекается по поверхности твердого тела, отесняя менее полярную, при $\theta = 180^\circ$, наоборот неполярная жидкая фаза полностью отесняет от твердой поверхности полярную жидкость.

Некоторые особенности смачивания: .

- Обычно поверхность обладает некоторой шероховатостью и энергетической неоднородностью. Шероховатость поверхности вычисляется следующим образом: $k = S_{ист.}/S_{ид} = (\cos\chi)^{-1}$, тогда $\cos\theta_{эф} = \cos\theta/\cos\chi$. Уравнение показывает, что если краевой угол меньше 90° , то шероховатость уменьшает θ , а если больше 90° , то увеличивает его.
- Смачивание границ зерен объекта происходит при соблюдении условия $\cos\varphi/2 = \sigma_{гз}/2\sigma_{тж.}$, где φ – двугранный угол зерна (условие Гиббса-Смита).

- Гистерезисом смачивания называют способность жидкости образовывать при контакте с твердым телом несколько устойчивых (метастабильных) краевых углов, отличных по значению от равновесного. Например, краевой угол натекания, образованный при нанесении капли жидкости на твердую подложку, оказывается значительно больше краевого угла отекания, который возникает при приведении в контакт пузырька воздуха с той же поверхностью, находящейся в данной жидкости. Причиной гистерезиса может быть загрязнение, шероховатость поверхности и неравновесность менисков.
- Проникновение жидкой фазы вдоль границы зерна происходит при соблюдении условия $\sigma_{гз} \geq 2\sigma_{тж}$.

Адгезия и когезия

Работа когезии - энергия необходимая для разрыва одной однородной объемной фазы. Силы когезии (слипания) действуют между молекулами внутри одной фазы.

$$W_k = 2\sigma_{жг} \quad (26)$$

Работа адгезии - энергия разрыва межфазного поверхностного слоя. Силы адгезии (прилипания) действуют между молекулами разных фаз.

$$W_a = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тж}. \quad (27)$$

При объединении уравнения Юнга (25) и определения когезии и адгезии (26,27) получаем уравнение Дюпре:

$$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta) \quad (28)$$

Возможные граничные варианты:

- Полное несмачивание $\cos\theta = -1$, $\theta = 180^\circ$, $W_a = 0$ (на практике не происходит).
- Неограниченное растекание $\theta = 0^\circ$, $\sigma_{жг} > \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$. Тогда работа растекания определяется как $W_p = W_a - W_k$.

Вещества можно классифицировать по отношению к воде как:

- Вещества, смачивание водой которых происходит – стекла, алюмосиликаты, ионные кристаллы и другие несущие ионы или их образующие в процессе гидратации. Реализуется когда ион-дипольное взаимодействие W_a больше диполь-дипольного взаимодействия W_k
- вещества, смачивание водой которых не происходит – парафин, тефлон и другие неполярные вещества. Реализуется когда значения W_k высокие (например Hg ($\sigma_{жг} = 470$ мДж/м²), который не смачивает практически ни какие поверхности)

Лекция 3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Броуновское движение

В 1827 г. Броун описал явление движение частиц в растворителях. Математически впервые данное явление описал Эйнштейн:

$$\sqrt{\Delta \bar{x}^2} = \sqrt{\left(\sum \frac{\Delta x_i^2}{N} \right)} \quad (29)$$

где $\sqrt{\Delta \bar{x}^2}$ – среднее квадратичное смещение частиц. Также для описания броуновского движения диффузии было выведено соотношение, в наше время носящее название первый закон Фика (1855 г.)

$$J_{dif} = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (30)$$

где J_{dif} – поток диффузии, S – площадь через которую проходит поток, $\frac{dm}{dt}$ – скорость изменения массы, D – коэффициент диффузии $[D] = [m^2/c]$, c – число молей частиц коллоидной дисперсной фазы.

Согласно расчетам Эйнштейна коэффициент диффузии равен $D = \frac{kT}{6\eta\pi R}$, где η – вязкость, и зависимость броуновского движения от времени принимает вид $\langle x^2(t) \rangle = 2D_0t$

Диффузия в коллоидных системах

Перреном при анализе частиц микроскопом было показано, что количество частиц на разном уровне так же различно и зависит от выбранной глубины резкости $n(h) \propto e^{-h/l_g}$, где $l_g = \frac{kT}{\Delta mg}$. Учитывая полученные соотношения можно вывести параметрическое распределение частиц в поле силы тяжести.

Как мы видим, происходит изменение концентрации частиц при изменении координаты (высоты), поэтому мы можем перейти к рассмотрению градиентов параметров и, например, в идеальном растворе получаем

$$grad\mu = -RT \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \quad (31)$$

Если посмотреть со стороны силовой характеристики средняя сила действующая на одну частицу

$$F = \frac{-RT}{N_a c} \frac{dc}{dx} \quad (32)$$

Также для вязкой среды согласно Стоксу мы можем записать скорость частицы в поле силы тяжести

$$v = F/B = \frac{F}{6\pi\eta r} = \frac{-RT}{6\pi\eta r N_a} \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \quad (33)$$

Тогда зная, что поток по определению равен $J_{dif} = vc = \frac{-RT}{6\pi\eta r N_a} \frac{dc}{dx}$ и учитывая уравнение (30) получаем формулу, впервые выведенную Эйнштейном:

$$D = \frac{-RT}{6\pi\eta r N_a} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (34)$$

Согласно экспериментальным данным изучения дисперсных частиц в дисперсионной среде можно также записать второй закон Фика

$$x(c,t) = k\sqrt{2Dt} \quad (35)$$

Вспоминая, что $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$ мы можем записать выражение для нахождения константы Больцмана (один из вариантов написания уравнения Эйнштейна-Смолуховского)

$$k = \frac{6\pi\eta r}{T} \frac{\Delta \bar{x}^2}{2\Delta t} \quad (36)$$

Понятие о теории флуктуации

Наблюдение Сведберга за броуновским движением частиц показали, что число частиц в малом фиксированном объеме изменяется, отклоняясь от среднего значения (число частиц в объеме становится то больше, то меньше среднего значения, вследствие флуктуационного объединения частиц). Если работа A является работой против сил, стремящихся уничтожить флуктуацию, тогда вероятность возникновения флуктуации можно записать:

$$W = \exp(A/kT) \quad (37)$$

Эту работу можно определить как $A = \delta^2 F = \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dc^2} \Delta c^2$, где F – свободная энергия, минимальная в условиях равновесия, c – концентрация. Тогда можно записать:

$$W(\Delta t) \sim \exp\left(-\frac{\Delta c^2}{2kT d^2 F/dc^2}\right) \quad (38)$$

$$W(\Delta c) \sim \exp\left(-\frac{\Delta c^2}{2\mu}\right) \quad (39)$$

где $\mu = kT d^2 F/dc^2$. Если учесть что в распределении Гаусса $\mu = c^2$ получаем

$$\frac{d^2 F}{dc^2} = \frac{d}{dc} \left(\frac{dF}{dV} \frac{dV}{dc} \right) \quad (40)$$

при $V, c = const$.

Для идеальной системы, по Вант-Гоффу $\frac{dV}{dc} = -V/c = \text{const}$ (что справедливо, например, для аэрозолей и других систем), тогда

$$\frac{d^2F}{dc^2} = \frac{V}{c} \frac{\Pi}{cdc} \quad (41)$$

где $\Pi = -\frac{dF}{dV}$ – осмотическое давление, а если учесть что $d\Pi/dc = RT$ и $\Pi = cRT = nkT$, получаем

$$\Delta c^2 = \frac{kTc}{RTV} = c^2/N \quad (42)$$

Подытожив все вышеописанное, получаем следующие уравнения описания систем:

- Для описания движения малых частиц удобно уравнение Эйнштейна: $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$.
- Для ультрамикогетерогенных аэрозолей можно использовать уравнение Клайперона-Менделеева: $pV = \nu RT$.
- Для разбавленных растворов хорошо работает уравнение Вант-Гоффа: $\pi = cRT$.

Подставив одни и те же значения концентраций, можно сделать вывод, что для истинных растворов давление намного выше чем для коллоидных растворов (для коллоидных растворов давление исчисляется долями мм.рт.ст, а для лиофильных растворов значения настолько малы, что регистрация показателей возможна только эбуллиоскопическими методами).

Седиментация в дисперсных системах, седиментационные методы дисперсного анализа

Рассмотрим следующий эксперимент: колба, наполненная водой, сверху равномерно посыпается глина (рис.6). Очевидно, что глина со временем будет оседать (седиментировать) на дне. Если далее опустить площадку, подключенную к динамометру, то мы сможем по изменению значения динамометра следить за процессом седиментации.

Для монодисперсных сферических частиц, запишем силу, с которой происходит движение частиц глины с учетом закона Архимеда $F_g = 4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)g$ тогда скорость будет равна:

$$v = \frac{4/3\pi r^3 g(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (43)$$

В общем же случае изменение веса пластинки во времени

$$dP/dt = P/T = c(\rho - \rho_0)vSg \quad (44)$$

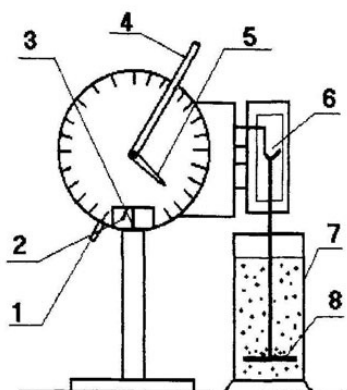


Рис. 6. Седиментационный анализ

Время накопления: $t = H/v = \frac{9\eta H}{2r^2 g(\rho - \rho_0)}$, где H – высота водного столба.

В полидисперсных системах используется относительная скорость накопления осадка:

$$\frac{d(P/P_{max})}{dt} = \frac{d(m/m_{max})}{dt} = 1/t_r \quad (45)$$

Среднее значение радиуса в полидисперсной системе:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)t_r}} \quad (46)$$

В реальной полидисперсной системе частицы распределены от r_{min} до r_{max} . Фракционный состав будет подчиняться функции $f(r) = \frac{1}{m} \frac{dm(r)}{dr}$. Расчет данной функции происходит экспериментально. Графическое дифференцирование данных дает интегральную кривую накопления, второе дифференцирование даст распределение частиц по размерам, из которой уже можно вычислить фракционный состав (рис.7)

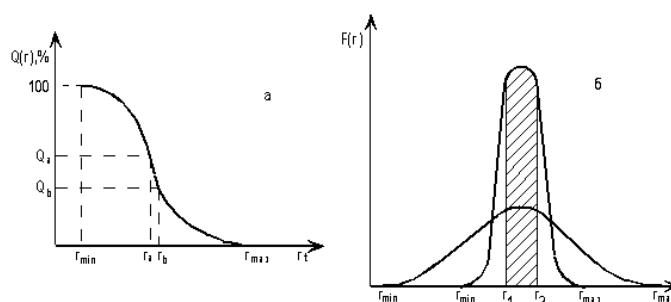


Рис. 7. Кривая накопления и распределения частиц по размерам

Седиментационно-диффузное равновесие в дисперсных системах

Концентрирование частиц в верхней или в нижней части сосуда или же равномерное распределение частиц определяется konkurированием между процессами седиментации и диффузии. Равновесие установится при равном вкладе процессов в систему. Рассмотрим два подхода описания равновесия:

Кинетический подход – сопоставления потока диффузии вдоль координаты x

$$J_{dif} = -D \frac{dc}{dx} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dc}{dx} \quad (47)$$

$$J_{sed} = vn = \frac{4/3\pi r^3 g(\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} n \quad (48)$$

Условие равновесия: $J_{sed} = J_{dif}$. После интегрирования получаем

$$n = n_0 \exp(-vz/D) \quad (49)$$

Данный подход применим как для коллоидных систем, так и для газов. Для газов, где $p \sim n$ получаем барометрическую формулу Лапласа: давления на высоте z

$$p(z) = p_0 \exp(-mgz/kT) \quad (50)$$

где m – масса молекулы.

Термодинамический подход: учет постоянства гравитационно-химического потенциала (обобщенного химического потенциала, учитывающего влияние внешнего поля силы). Получаем $\mu(z) = N_A m' gz = \text{const}$ и с другой стороны $\mu(z) = \mu_0 + RT \ln n(z)$, где $m' = ((\rho - \rho_0)/\rho)m$ – эффективная масса частицы. Условием равновесия является равенство хим. потенциалов. После приравнивания получаем

$$\ln \frac{n(z)}{n_0} = -\frac{N_A m' gz}{RT} \quad (51)$$

Данная формула дает определение высоты, на которой концентрация частиц уменьшается в определенное число раз. Если выберем высоту, где концентрация уменьшится в e раз тогда $z_e = kT/m'g = D/v$, если в два раза $z_2 = z_e * \ln 2 = 0.69z_e$

Характерное время установления равновесия

$$t_{sed} \sim z_e/v \sim kT\eta/(r^3(\rho - \rho_0)^2 g^2) \quad (52)$$

Стабильность коллоидных систем

Если взять коллоидные системы, которые будут находиться в виде дисперсий, то возможно несколько вариантов их существования:

- Если частицы в системе не взаимодействуют, то такие системы называются стабильными.

- Если же частицы могут взаимодействовать, объединяться в агрегаты либо коалесцировать (сливаться в более крупные капли), то система является нестабильной. Со временем система с такими частицами потеряют свою устойчивость, и в зависимости от соотношения плотностей, либо произойдет седиментация, либо частицы в виде шлака всплывут на поверхность, либо же, если плотности приблизительно равны, частицы распределяться по объему среды. Вероятности объединения в агрегаты будут зависеть от межмолекулярных и электрических (электростатических взаимодействий) (рис.8).

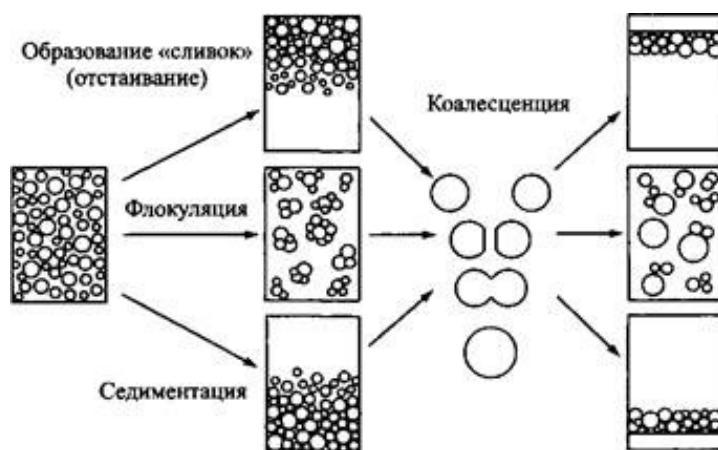


Рис. 8. Стабильность коллоидных систем

Некоторые термины, связанные со стабильностью коллоидных систем:

Броуновское движение – вид движения, когда частицы свободно перемещаются и могут сталкиваться. Такое движение описывается уравнением Эйнштейна-Смолуховского.

Гравитационное разделение: явление, когда плотность дисперсной фазы больше дисперсионной среды, (седиментация частиц). Если дисперсионная среда имеет плотность больше дисперсионной фазы, то частицы будут всплывать вверх

Стерическая стабилизация: стабилизация за счет электрических взаимодействий или стерических затруднений, которые мешают частицам, объединяться и седиментировать

Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярное взаимодействие (Ван-дер-Вальсовы силы) – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новой химической связи. Надо отметить, что Ван-дер-Вальсовы силы на порядок меньше электрических сил. Межмолекулярное взаимодействие делится на :

- Ориентационные взаимодействия – взаимодействия между диполями (диполь-дипольное взаимодействие).

- Индукционное взаимодействие – взаимодействие между диполем и неполярной частицей (диполь -индуцированный диполь взаимодействие).
- Дисперсионные взаимодействия – взаимодействие между неполярными частицами (взаимодействие двух индуцированных диполей).
- Межмолекулярное отталкивание – отталкивание частиц, ощутимое в основном на малых расстояниях

Рассмотрим каждое из взаимодействий подробнее

Ориентационное взаимодействие

Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, ориентируются таким образом, чтобы между ними находились концы с противоположными зарядами. Энергия притяжения:

$$E_k = -2\mu_1\mu_2/4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (53)$$

Реализуется только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул, имеет место обычно в твердых и жидких веществах.

Индукционные взаимодействия

Если рядом с неполярной молекулой окажется полярная, она начнет влиять на неполярную. Поляризация нейтральной частицы происходит благодаря наличию свойств поляризуемости γ .

Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного, неполярная молекула становится "полярной".

Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем определяется выражением:

$$E_d = -2\mu_n^2\gamma/r^6 \quad (54)$$

где μ_n – момент наведенного диполя. Данное притяжение слабое, поскольку поляризуемость большинства веществ не велика.

Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионные взаимодействия

Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) дается соотношением:

$$E_l = -2\mu_m^2\gamma^2/r^6 \quad (55)$$

где μ_m – момент мгновенного диполя.

Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими. Значения энергии такого притяжения зависят размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти

связи очень слабые - самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

Межмолекулярное отталкивание

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться. Энергия отталкивания дается выражением $E = +k/r^n$ где k - постоянная отталкивания, n принимает различные целые значения. Силы межмолекулярного отталкивания действуют на очень малых расстояниях.

Общее уравнение межмолекулярного взаимодействия при постоянной температуре (уравнение Леннарда-Джонсона) в большинстве случаев имеет вид

$$E_m = -a/r^6 + b/r^{12} \quad (56)$$

и носит название "потенциала 6-12 поскольку энергия притяжения пропорциональна $1/r^6$, а энергия отталкивания $1/r^{12}$ (рис.9).

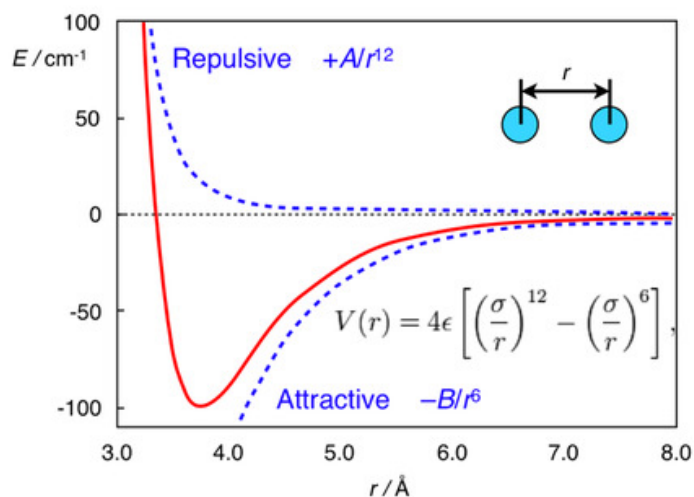


Рис. 9. Потенциал Леннарда-Джонсона

Лекция 4. Термодинамика поверхностных явлений

Основные соотношения из термодинамики

По второму началу термодинамики мы можем выписать для различных процессов следующие соотношения (табл.6):

Таблица 6. Соотношения различных термодинамических характеристик

	обратимый процесс	необратимый процесс
$T = const$	$Q - T\Delta S = 0$	$Q - T\Delta S < 0$
$P = const$	$\Delta H - T\Delta S = 0$	$\Delta H - T\Delta S < 0$
$T = const, U = Q$	$U - T\Delta S = 0$	$U - T\Delta S < 0$
$T = const, V = const$	$\Delta F = 0$	$\Delta F < 0$

Если расписать подробнее, то свободная энергия Гиббса это изобарно-изотермический потенциал $G = H - TS$, он является функцией состояния, при конечном процессе равна $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Критерий равновесия в данных условиях $\Delta G = 0$.

Свободная энергия Гельмгольца это изохорно-изотермический потенциал $F = U - TS$, и критерием равновесия в изохорно-изотермической системе является равенство $\Delta F = 0$. Именно параметр F рассматривается в изохорно-изотермических системах (которые будут рассматриваться в дальнейшем), он связан с химическим потенциалом уравнением

$$-(TdS - dU) = \mu dm = dF \quad (57)$$

при $V, T = const$. Поэтому мы можем записать выражение $\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{V,T} = \mu$.

Термодинамика поверхности разрыва в однокомпонентной системе.

Рассмотрим следующий эксперимент: возьмем каркас, где одна из сторон подвижна и нанесем на нее мыльную пленку (рис. 10). Приложим силу к подвижной части каркаса. Свободная энергия Гельмгольца системы равна $\Delta F_s = 2\sigma\Delta l d$ (коэффициент 2 появляется так как пленка двухсторонняя), а сила которую нужно приложить, чтобы сдвинуть проволоку на Δl равна $F = 2\sigma d$. Таким образом, мы можем определить поверхностную энергию σ как работу, которую нужно приложить для увеличения площади поверхности (размерность Дж/м²), либо как силу, которую нужно приложить для уравнивания возвращающей силы пленки (размерность Н/м). Данный опыт был впервые проведен Дюпре.

Фактором интенсивности поверхностной энергии является именно поверхностное натяжение, обусловленное некомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности. Рассмотрим систему жидкость-пар (рис. 11). Гиббс ввел

для такой системы пограничный слой δ с особыми поверхностными свойствами, которые мы рассмотрим далее и также ввел, f' и f'' – плотности свободной энергии в жидкости и газе, которые определены как $f = \mu c - p$. Как видно, плотность энергии в жидкой фазе намного выше, чем в газовой фазе. Также в поверхностном слое из-за нескомпенсированности сил плотность энергии при приближении к границе будет возрастать (так как число соседних атомов будет уменьшаться), а в газовой фазе, плотность начинает убывать и становится меньше, чем была в жидкой фазе. Именно этот полученный избыток, соответствующий площади фигуры и показывающий разницу по сравнению с идеальным переходом (резким скачком в нуле), будет поверхностной энергией (для твердых тел) или по другому поверхностным натяжением (для жидкостей).

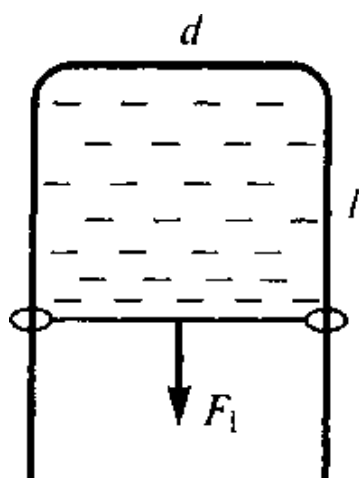


Рис. 10. Опыт Дюпре

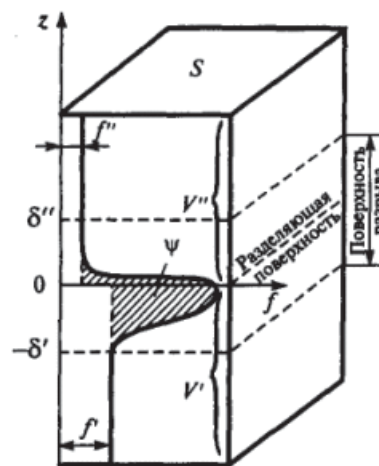


Рис. 11. Распределение плотности энергии

Аналогично будет устроено для любой двухкомпонентной системы с разделом фаз. В такой системе также будет отличаться плотность в поверхностном слое, и ее избыток также будет равен поверхностному натяжению.

Выпишем, чему равна свободная энергия Гельмгольца для такой системы

$$F = G - pV = \mu N - pV = (\mu c - p)V \quad (58)$$

Как уже было написано ранее, плотность энергии $f = \mu c - p$. Тогда для фаз находящихся в равновесии, разделенных плоской поверхностью, энергии для идеального случая и для системы с учетом энергии поверхности не равны, $F > F' + F''$. Избыток свободной энергии системы по сравнению с идеальной системой:

$$F_s = F - (f'V' + f''V'') = \sigma S \quad (59)$$

Зная, что $F = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dxS$, получаем что

$$\sigma = \frac{F - (F' + F'')}{S} = \int_{-\infty}^0 (f(x) - f'(x))dx + \int_0^{\infty} (f(x) - f''(x))dx \quad (60)$$

Понятно, что вне поверхности разрыва (шириной δ) отклонение плотности свободной энергии от ее обычного значения малы и бесконечные пределы интегрирования можно заменить конечными пределами:

$$\sigma = \frac{F - (F' + F'')}{S} = \int_{-\delta}^0 (f(x) - f'(x))dx + \int_0^{\delta} (f(x) - f''(x))dx \quad (61)$$

Полученное определение величины σ инвариантно только при условии эквимоле-

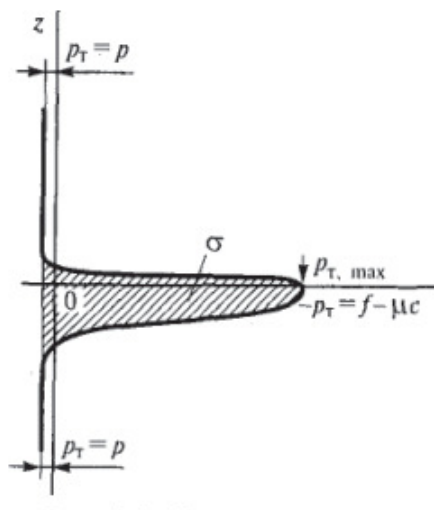


Рис. 12. Изменение величины $f(x) - \mu c$ в поверхности разрыва

кулярности поверхности (массе поверхностного слоя равной нулю).

Значения σ инвариантны относительно разделяющей поверхности можно получить, рассматривая поверхностное натяжение как силу, которую нужно приложить для удержания пленки в равновесии (рис. 12). Имея силу, удобно перейти к давлению, которое согласно соотношениям равно $p = \mu c - f$, и поверхностное натяжение можно переписать в виде:

$$\sigma = \int_{-\delta}^0 (p - p_r(z))dz + \int_0^{\delta} (p - p_r(z))dz \quad (62)$$

где p и p_r это давление действующее на фазу и на поверхность соответственно. Данное выражение называется уравнением Беккера. Давление p действующее на обе фазы согласно закону Паскаля равны в любой точке фазы, а давление p_r можно рассматривать как давление, стремящееся уменьшить плоскость раздела

Толщина поверхности разрыва в условиях, далеких от критических, имеет молекулярные размеры и составляет примерно несколько b (где b – размер молекул, равный долям нанометра), т.е. сам слой составляет 10^{-9} м, значения поверхностного натяжения σ обычно лежат в пределах $0,01 \div 1$ Н/м. Соответственно среднее значение величины $p - p_r$ составляет в поверхностном слое от 100 до 10000 атм..

Иными словами, тангенциальное давление в поверхности разрыва отрицательно и очень велико по сравнению с гидростатическим давлением в объемах фаз. Отрицательный знак величины p_r отражает стремление поверхности уменьшить свою площадь.

Рассмотрим температурную зависимость удельных избытков в поверхностном слое (рис. 13).

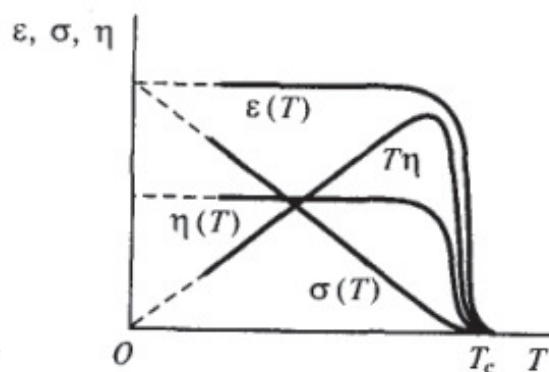


Рис. 13. Температурная зависимость удельных избытков в поверхностном слое

По аналогии с термодинамическими характеристиками, поверхностная энергия $\sigma = \varepsilon - \eta T$, энтропия образования поверхности $\eta = -\frac{d\sigma}{dT}$, внутренняя энергия $\varepsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$

Как видно, значения параметров с повышением температуры до критической температуры (T_c) резко падает. Это значение, например, для воды равно точке кипения и связано с образованием общей паровой фазы (что логично, так как при парообразовании различия между фазами становятся минимальными)

Подведем небольшие выводы:

- Сгущение внутренней энергии в поверхностном слое не зависит от температуры.
- Постоянство полной энергии свидетельствует о том, что при сгущении теплоемкости $C_s = d\varepsilon/dT$ в поверхностном слое однокомпонентной жидкости равна нулю.
- Конечное положительное значение энтропии η свидетельствует о возможной более высокой энтропии имеющих степеней свободы колебания молекул.
- Снижение поверхностного натяжения с ростом температуры при $\varepsilon = \text{const}$ отвечает рост скрытой теплоты образования поверхности ηT .
- Вблизи критической температуры происходит сближение состава фаз. Происходит исчезновение поверхностных избытков термодинамических функций, при этом в критической области температур наблюдается резкое уменьшение значений

Адсорбция

Правило Харди Харкинса: гидрофильная группа обращена преимущественно в водную фазу, то есть водная фаза пытается вытолкнуть углеводородные хвосты, уменьшая при этом энтропию, общая энергия системы при этом приходит к минимуму. Данный закон определяет ориентацию молекул в поверхностном слое (рис. 14).

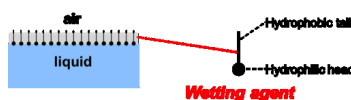


Рис. 14. Правило Харди -Харкинса

Основные понятия:

- **Адсорбция** – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Т.е адсорбция может происходить в многокомпонентной системе, в слой переходит тот компонент, который сильнее уменьшает энтропию
- **Адсорбент** – фаза определяющая форму поверхности, более плотная , может быть твердой и жидкой.
- **Адсорбат** – вещество, которое перераспределяется в фазе.
- **Десорбция** – переход вещества из поверхностного слоя в объемную фазу.
- Количественно адсорбцию описывают величиной **Гиббсовской адсорбции** (избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе, отнесенный к единице площади поверхности или единицы массы адсорбента).

$$\Gamma_i = V(C_0 - C_i)/S \quad (63)$$

где, Γ_i – Гиббсова адсорбция V – объем системы, C_0 - исходная концентрация адсорбата, C_i – концентрация адсорбата в объеме, S – площадь поверхности раздела. Все величины могут быть установлены экспериментально, Γ_i может быть меньше 0, если $C_0 < C_i$ Адсорбцию можно рассматривать как процесс превращения поверхностной энергии в химическую. Выведем соотношение между поверхностным натяжением и химическими параметрами компонентов: Если рассмотреть случай, когда объем поверхностного слоя равен 0, то

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i \quad (64)$$

а т.к внутренняя энергия пропорциональна экстенсивным величинам то,

$$U = TS + \sigma s + \sum \mu_i n_i \quad (65)$$

Полный дифференциал от тех же переменных запишется следующим образом:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + sd\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (66)$$

Объединяя выражения, получаем

$$SdT + sd\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (67)$$

или при $T = const$

$$sd\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (68)$$

Полученное уравнение называется уравнением Гиббса для межфазной поверхности (поверхностного слоя).

Все экстенсивные величины поверхности зависят от ее площади, поэтому удобнее относить эти параметры к единице площади поверхности. Разделив уравнение Гиббса на площадь поверхности, получим $-d\sigma = \sum \frac{n_i}{S} d\mu_i$ или $-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i$, где Γ_i – поверхностный избыток компонента i в поверхностном слое (по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе), то есть величина Гиббсовской адсорбции.

Выведенное соотношение является фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса. Это строгое термодинамическое соотношение, написанное для многокомпонентной системы. Однако, практическое его использование неудобно. Например, оно не раскрывает зависимость поверхностного натяжения от адсорбции конкретного вещества при постоянных химических потенциалах других веществ.

Единицы величины Гиббсовской адсорбции определяется единицами химического потенциала. Если потенциал отнесен к молю вещества, то величина адсорбции выражается в молях на единицу площади. Адсорбция конкретного вещества при постоянных химических параметрах других веществ:

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right) \quad (69)$$

Принимая во внимание, что $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, где μ_i и μ_i^0 – равновесное и стандартное значение химического потенциала адсорбата, a_i – термодинамическая активность сорбата, а $d\mu_i = RT d \ln a_i$, получим:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i} \right) = -\Gamma RT \quad (70)$$

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i} \right) = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right) \quad (71)$$

Данное выражение применяют только когда можно использовать концентрации вместо активностей и пренебречь изменениями концентраций других веществ при изменении концентрации одного вещества. Данному условию удовлетворит разбавленный раствор относительно данного компонента. В таком растворе при изменении концентрации растворенного вещества практически не изменяется концентрация

растворителя. Поэтому для растворенного вещества полученное уравнение переходит в широко используемые адсорбционные уравнения Гиббса для неэлектролитов и электролитов. Уравнение Гиббса для неэлектролитов:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) \quad (72)$$

Уравнение Гиббса для электролитов:

$$\Gamma = -\frac{C_{\pm}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_{\pm}} \right) \quad (73)$$

Поверхностная активность

В уравнении Гиббса величина $g = \frac{\partial \sigma}{\partial a}$ носит название поверхностной активности и это есть характеристика вещества при адсорбции.

Поверхностная активность определяется как:

$$g = -\lim_{a \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a} \right) \quad (74)$$

Если раствор разбавленный, можно перейти к концентрациям вместо активностей, и для электролитов и неэлектролитов получаем:

$$g = -\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) \quad (75)$$

$$g = -\lim_{C_{\pm} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_{\pm}} \right) \quad (76)$$

По физическому смыслу g – сила, удерживающая вещество на поверхности, рассчитанная на единицу Γ . g может быть больше 0 и меньше 0. Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз уменьшается, то такое вещество называется поверхностно-активным: $g > 0, \frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0, \Gamma > 0$.

Если увеличивается, то поверхностно-инактивными: $g < 0, \frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0, \Gamma < 0$. Значения $\Gamma < 0$ означает, что концентрация адсорбируемого вещества в объеме больше, чем в поверхностном слое.

Термин поверхностно-активные вещества (ПАВ) обычно применяют к специфическим веществам, обладающим очень большой поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием их особого строения.

Молекулы ПАВ имеют неполярную (углеводородную) часть и полярную часть из функциональных групп -COOH, -OH и др. При таком строении углеводородные радикалы выталкиваются на поверхность ($\Gamma < 0$), что уменьшает энергию поверхностного слоя. ПАВ типа мыл уменьшают поверхностное натяжение воды с 72 до 30 мДж/м²

Значение производной в уравнении Гиббса находят по построению экспериментальной зависимости поверхностного натяжения от концентрации, и нахождению тангенса угла наклона: $\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$ (рис.15 слева) или $\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}$ (рис. 15 справа).

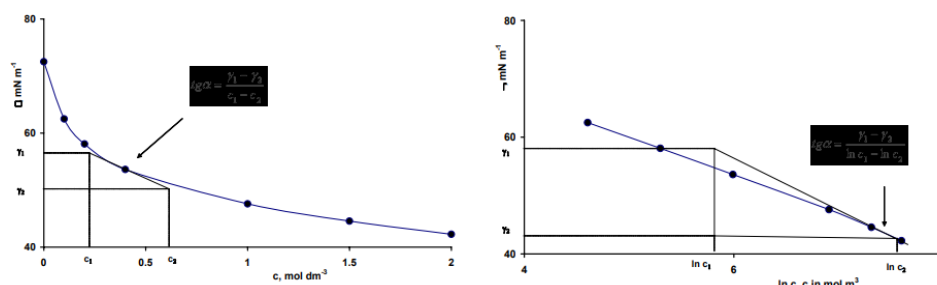


Рис. 15. График адсорбции от концентрации ПАВ

Более точные значения получаются при построении линейного графика в логарифмических координатах. Данное уравнение можно переписать с помощью коэффициентов А и В, где $A = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$ – площадь приходящаяся на одну молекулу, Γ_{∞} – предельная адсорбция (значение Γ на плато). Если переписать то же самое уравнение в виде

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{B\Gamma_{\infty}} \quad (77)$$

то его уже можно будет представить в виде линейной зависимости (рис. 16).

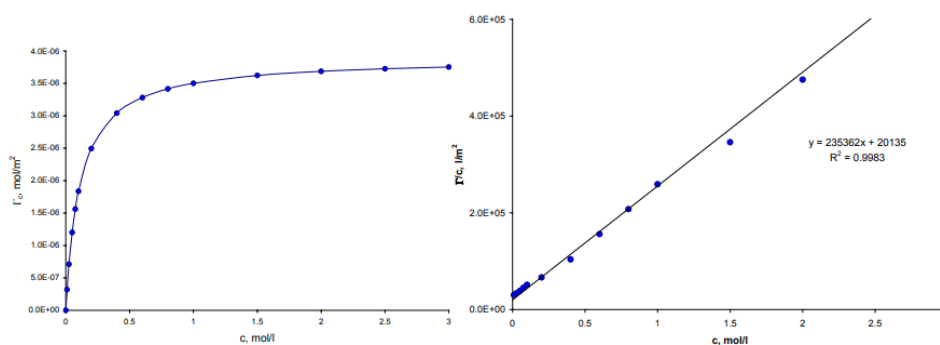


Рис. 16. График зависимости адсорбции в обратных координатах

Из этого вида уравнения, мы можем понять, что коэффициент В отвечает за взаимодействие между молекулами.

Рассмотрим поверхностную активность для ряда спиртов (рис.17). Проанализировав графики можно увидеть, что для соседних в гомологическом ряду веществ $B_{n+1}/B_n \sim 3$. Данное соотношение носит название правило Дюкло-Траубе.

Для поверхностно неактивных веществ, совсем другое соотношение, что выражается в том, что понизить значения поверхностного натяжения с помощью ПАВ мы

можем в несколько раз, а вот повысить с помощью поверхностно инактивных веществ (ПИВ) поверхностное натяжение мы можем только на несколько процентов. Происходить это может, например, при добавлении раствора NaCl, при этом ионы концентрируются в поверхностном слое и тем самым усиливают его слой.

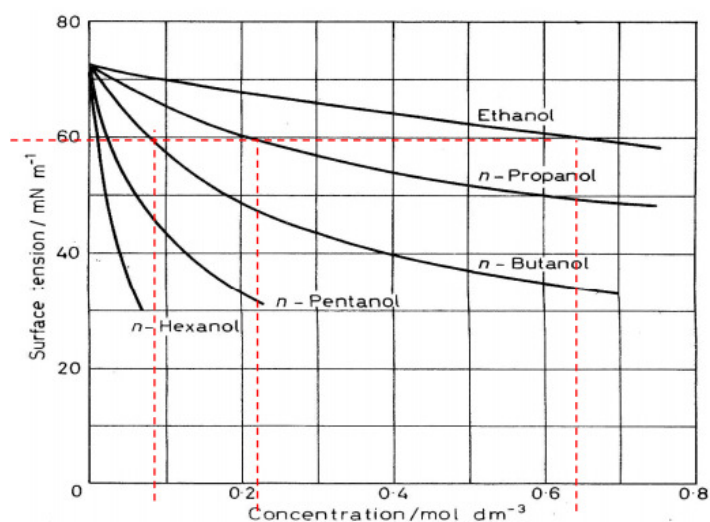


Рис. 17. Зависимость поверхностной активности ряда спиртов от концентрации

Термодинамика поверхностных явлений, Уравнение Шишковского и Ленгмюра.

Учтем собственные размеры адсорбированных молекул и их взаимное отталкивание, тогда при предельном значении Γ_{max} (больших концентрациях) мы можем записать уравнение Гиббса и проинтегрировать его:

$$RT\Gamma_{max} = -\frac{d\sigma}{d\ln c} = \text{const} \quad (78)$$

Милнер показал, что двухмерное состояние характеризуется двухмерным давлением:

$$\pi = -\Delta\sigma = RT\Gamma_{max} \ln c + B \quad (79)$$

Шишковский в свою очередь экспериментально выводит уравнение

$$\pi = -\Delta\sigma = b \ln(Ac + 1) \quad (80)$$

Уравнение Шишковского хорошо удовлетворяет двум предельным условиям: линейной зависимости (область Генри) и области высоких концентраций.

В области Генри (малые концентрации $c \ll 1/A$) логарифм может быть разложен в ряд, что даст

$$\pi = -\Delta\sigma \approx Abc \quad (81)$$

В этой области $-\frac{d\sigma}{dc} = G = Ab = \delta RT \exp\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)$, где δ толщина слоя, а $\Delta\mu$ – работа изменения химического потенциала в процессе перехода молекулы из объема на поверхность. И тогда в данном приближении получаем

$$\Gamma = \frac{Ab}{RT}c \quad (82)$$

В область больших концентраций ($c \gg 1/A$) можно пренебречь 1 под логарифмом. Тогда

$$\pi = -\Delta\sigma \approx b \ln(Ac) = b \ln A + b \ln C \quad (83)$$

Согласно Милнеру тогда $B = b \ln A$ и $b = RT\Gamma_{max}$. Получаем:

$$A = G/b = \frac{G}{RT \ln \Gamma_{max}} = \delta \exp \frac{\Delta\mu}{RT} / \Gamma_{max} \quad (84)$$

Константа A определяет крутизну возрастания адсорбции с концентрацией и имеет смысл адсорбционной активности, связанной с работой адсорбции (рис.18).

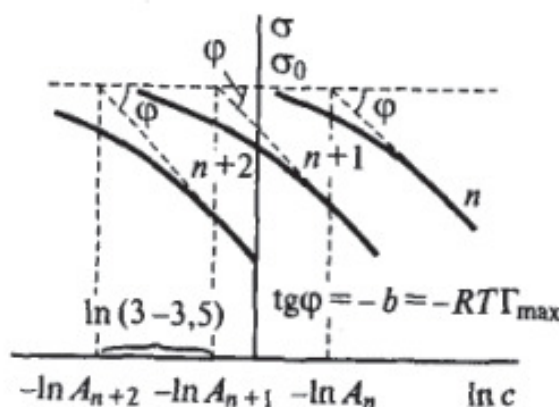


Рис. 18. Изотермы поверхностного натяжения от концентрации

Можно показать, что площадка приходящаяся на одну молекулу $s_{min} = 1/N_A \Gamma_{max}$, где $\Gamma_{max} = b/RT$. Например, для ряда карбоновых кислот $s \sim 0.21 \text{ нм}^2$

Проведем анализ соотношения между величинами Γ и c во всем интервале концентраций. Продифференцировав уравнение Шишковского по c получим

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{Ab}{Ac+1} = -RT\Gamma_{max} \frac{A}{Ac+1} \quad (85)$$

и сопоставив полученное выражение с уравнением Гиббса получаем уравнение Ленгмюра изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{A}{Ac+1} = \Gamma_{max} \frac{c}{\alpha + c} \quad (86)$$

- При малых концентрациях ($c \ll 1/A$) $\Gamma = \Gamma_{max} Ac$

- При концентрации $c=1/A$ $\Gamma = \Gamma_{max}/2$
- При высоких концентрациях $c \gg 1/A$ $\Gamma = \Gamma_{max}$

Определение констант Γ_{max} и $A = 1/\alpha$ производится по экспериментальной зависимости $\Gamma = f(c)$. Если переписать уравнение в координаты Γ — получим:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_{max}} + \frac{c}{\Gamma_{max}} \quad (87)$$

Построив график данной зависимости мы можем извлечь нужные для нас данные/Выражая величину A через работу адсорбции получаем

$$\Gamma_{max}(1 + 1/Ac)^{-1} = \Gamma_{max}(1 + \frac{\Gamma_{max}}{\delta c} \exp(-\Delta\mu/RT))^{-1} \quad (88)$$

A для двумерного давления запишем:

$$\pi = -\Delta\sigma = RT\Gamma_{max} \ln \frac{\Gamma_{max}}{\Gamma_{max} - \Gamma} \quad (89)$$

Весы Ленгмюра.

Если взять ванну содержащую жидкость и поставить с двух сторон границы так чтобы система находилась в равновесии, при этом к одной из границ мы подключим динамометр, то мы получим весы Ленгмюра (рис. 19).

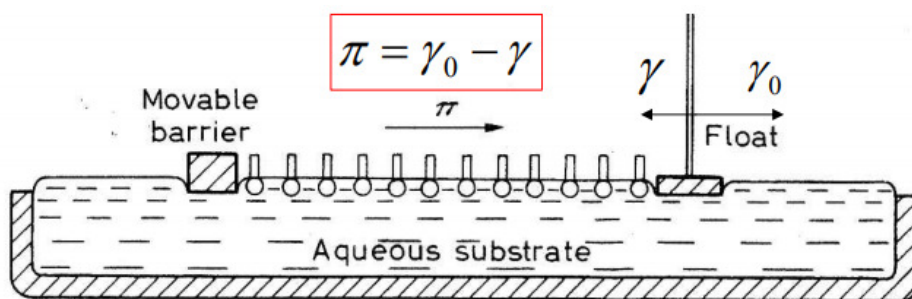


Рис. 19. Ванна Ленгмюра

Если на поверхность жидкости добавить нерастворимый ПАВ, то поверхностное натяжение уменьшится, вследствие этого изменится площадь поверхности. Измеряют разность поверхностных натяжений чистой воды σ и воды с поверхностной пленкой σ_f , и оно численно равно давлению образовавшегося монослоя:

$$\pi = \sigma_f - \sigma \quad (90)$$

Зная полное число молекул в монослое и занимаемую ими площадь, можно построить изотерму $\pi - s_m$, где s_m площадь, приходящаяся на одну молекулу.

В настоящее время нахождение изотерм $\pi - s_m$ является одним из основных методов изучения нерастворимых поверхностно-активных веществ. При достаточно

большой площади, приходящейся на одну молекулу, монослой находится в «газообразном» состоянии, давление в монослое описывается простым уравнением $\pi s_m = KT$, где K – константа Больцмана.

По мере сжатия монослоя происходит переход, подобный фазовому переходу первого рода, и формируется жидко-растянутая фаза монослоя (или растянутая жидкая пленка). Эти пленки обладают достаточно высокой сжимаемостью, однако они являются однородными. Сжимаемость монослоя здесь уже значительно меньше, чем в газообразной фазе.

Дальнейшее сжатие монослоя вызывает переход от жидко-растянутого к жидко-конденсированному состоянию (или конденсированным жидким пленкам). При дальнейшем сжатии монослоя на изотерме наблюдается излом, что говорит о переходе монослоя в твердое или кристаллическое состояние.

При еще большем увеличении давления монослой перестает выдерживать нагрузку.

В одних случаях монослой разрушается, как говорят, происходит его коллапс. По другому сценарию происходит наплзание одной части монослоя на другую, и формируется регулярная многослойная структура.

Выделяется несколько типов насыщенных пленок (рис.20):

- Газообразные G пленки подчиняющиеся уравнению идеального двухмерного газа.
- Жидко-растянутые L2 пленки (площадь на молекулу $s_1 \approx 0.22 - 0.4 \text{ нм}^2$)
- Жидкие L2 пленки (малая сжимаемость $s_1 \approx 0.22 \text{ нм}^2$? жирные кислоты)
- Твердые или S пленки (сжимаемость еще меньше чем у жидких, $s_1 \approx 0.206 \text{ нм}^2$, например тальк на воде)

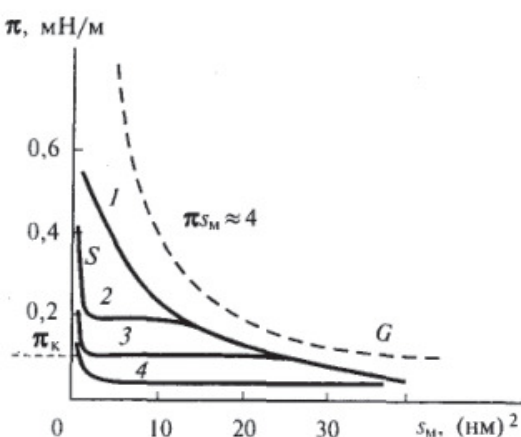


Рис. 20. Зависимость двухмерного давления различных пленок

Для анализа пленок Фрумкин был придумана схема с использованием щупа, где измерялось изменение потенциала между щупом и поверхностью с изменением адсорбции(рис.21).

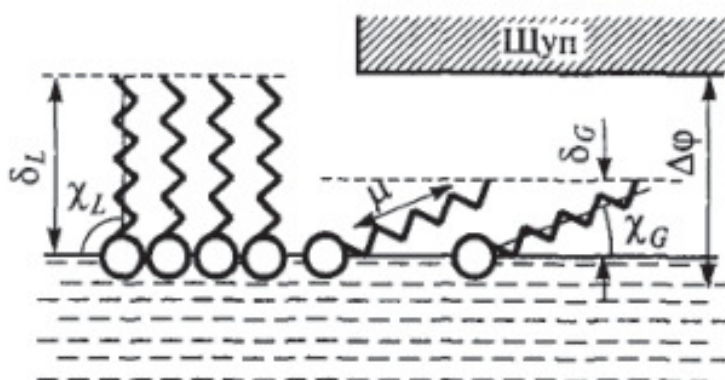


Рис. 21. Щуп Фрумкина

Для L и G пленок получалось следующее выражение:

$$\frac{(d\Delta\varphi/d\Gamma)_L}{(d\Delta\varphi/d\Gamma)_G} = \frac{\sin\chi_L}{\sin\chi_G} \approx 6 \quad (91)$$

Для конденсированного слоя где $\sin\chi = 1$ получаем, что молекула в парообразном адсорбционном слое имеет угол 10° – почти горизонтально. Тогда, следуя Фрумкину по аналогии с газами можно написать изотерму Ван-дер-Ваальса для двухмерных адсорбционных слоев, с учетом неидеальности:

$$\left(\pi + \frac{a_s}{s_m^2}\right)(s_m - s_1) = kT \quad (92)$$

Так же для пленок существует такой термин как поверхностная вязкость. Данная характеристика измеряется следующим образом: пластина, на поверхности которой исследуемое вещество колеблется, при повороте системы с пластиной поверхностные явления влияют на силы трения, и изменяют частоту колебаний поворота, и по полученным данным измеряется вязкость (рис.22).

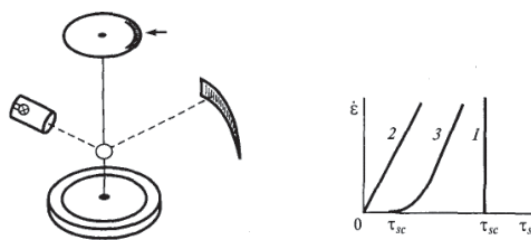


Рис. 22. Экспериментальное нахождение поверхностной вязкости

Отсюда можно экспериментально получать зависимость напряжения сдвига от концентрации растворителей.

Лекция 5. Поверхностно-активные вещества

Классификация поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества – вещества, адсорбция которых из жидкости на поверхности раздела с другой фазой (ж,т,г) приводит к значительному понижению поверхностного натяжения. Существует две классификации ПАВ:

- Классификация по физико-химическому механизму действия ПАВ (по Ребиндеру) – смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие ПАВ. Более технологическая классификация
- Классификация по химической природе молекул ПАВ (по ISO) – анионные ПАВ, катионные ПАВ, неионогенные ПАВ, амфотерные ПАВ (рис. 23). Данная классификация дает понимание механизма адсорбции.

ПАВ также можно разделить на две большие группы – ионогенные (в которые входят анионоактивные, катионоактивные, амфолитные), диссоциирующие на ионы ПАВ и неионогенные ПАВ, находящиеся в системе в молекулярном, недиссоциированном виде.

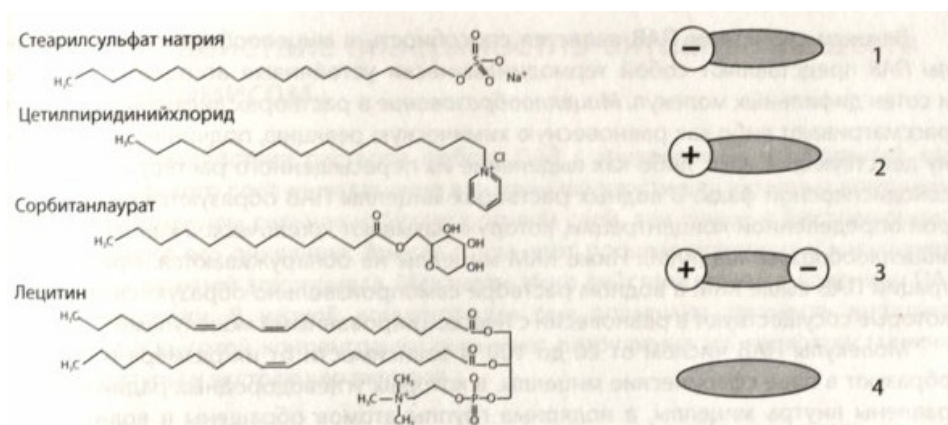


Рис. 23. Примеры строения и схемы ПАВ разного типа

Классификация ПАВ по механизму их действия:

- Смачиватели. Это ПАВ, адсорбирующиеся на границе раздела вода/воздух. За счет снижения поверхностного натяжения они обеспечивают смачивание твердых поверхностей раствором. Эти же вещества используются и как пенообразователи, а некоторые и как пеногасители.
- Диспергаторы. Это ПАВ, адсорбирующиеся на твердых поверхностях или границе раздела жидкость/жидкость. Они способствуют улучшению смачивания твердого тела жидкостью или снижению межфазной энергии.

- Стабилизаторы. ПАВ этой группы (обычно высокомолекулярные вещества с полярными группами) используются для обеспечения устойчивости пен, эмульсий, дисперсий.
- Моющие вещества. Это – ПАВ, обладающие моющим действием. Они объединяют свойства предыдущих трех групп и способных к самопроизвольному образованию коллоидных частиц (мицелл), которые в свои ядра включают отмываемые загрязнения (солюбилизация)

У каждой молекулы существует характеристика, носящая название гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Если гидрофильная группа у частицы большая, а углеводородный хвост маленький, то частица хорошо растворяется в воде, вещество гидрофильное, если же наоборот, то частица плохо растворяется в воде, вещество гидрофобное. ГЛБ в различных системах может принимать следующие значения:

- Антиспениватель (ГЛБ=0-3)
- Эмульгатор вода/масло (ГЛБ=4-6)
- Смачиватели (ГЛБ=7-9)
- Эмульгатор масло/вода (ГЛБ=10-12)
- Детергенты (ГЛБ=13-15)
- Солюбилизаторы (ГЛБ=16-18)

Различие для данных систем состоит в значении безразмерной величины, коррелирующей с ГЛБ:

$$\lambda = (b + \nu\Psi)/a \quad (93)$$

где $(b + \nu\Psi)$ – сродство неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости (свободной энергии взаимодействия), b - безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, Ψ – свободная энергия взаимодействия в расчете на одну CH_2 группу в углеводородном радикале, a - сродство полярной группы к воде. В коллоидных ПАВ $(b + \nu\Psi) > b_m$, где индексы m соответствуют минимальным значениям сродства, при котором начинают проявляться коллоидные свойства ПАВ. Минимальное число углеводородных атомов в радикале для разных видов коллоидных ПАВ лежит в промежутке от 8 – 12, вместе с тем коллоидные ПАВ должны обладать истинной растворимостью в воде, т.е. полярность гидрофильных групп должна быть высокой по условию $a > a_m\lambda > b_m/a_m$.

В 60-х гг. 20 в. Д. Девисом была разработана шкала ГЛБ со значениями от 0 до 40. ПАВ с липофильными свойствами имеют низкие значения ГЛБ, с гидрофильными – высокие. Каждой группе атомов, входящей в молекулу ПАВ, приписывается групповое число. При сложении этих чисел получают ГЛБ по формуле:

$$\text{ГЛБ} = \sum_{i=1}^m H_i - 0.475n + 7 \quad (94)$$

где m — количество гидрофильных групп в молекуле, H_i — групповое число для i -ой гидрофильной группы, которое берется из справочника, n — количество липофильных групп в молекуле. Хотя понятие о ГЛБ является достаточно формальным, оно позволяет определять области применения ПАВ. Так, для образования эмульсий вода/масло ГЛБ лежит в пределах 3 — 6, эмульсий масло/вода 8 — 16, для смачивателей 7 — 9, для моющих средств 13 — 15.

Также существует способ расчета ГЛБ введенный Гриффином: $H = 20 * M_h / M$, где M_h — молекулярная масса гидрофильной части молекулы, а M — молекулярная масса всей молекулы.

Химическая классификация

По химической природе ПАВ делятся на:

- **Неионогенные ПАВ**, которые не диссоциируют в воде на ионы. Их растворимость обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и гидроксильных групп (полиэтилен гликолевой цепи). При растворении образуют водородную связь между кислородными атомами полиэтилен гликолевого остатка и молекулами воды. Соединения, имеющие подвижный атом Н (кислоты, спирты, фенолы, амины) реагируя с этиленоксидом, образуя неионогенный ПАВ (НПАВ). В основном используются как стабилизаторы,
- **Амфотерные ПАВ**, содержат в молекуле гидрофильный радикал и гидрофобную часть, способную быть акцептором или донором протона в зависимости от рН раствора. Обычно это одна или несколько основных или кислотных групп, может также иметь неионогенную олиггликолевую группу. Проявляют свойства АПАВ и КПАВ.
- **Анионактивные ПАВ** содержат в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциируют в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих их поверхностную активность. Это группы: $COOH(M)$, $OSO_2OH(M)$, $SO_3H(M)$, где М-металл (одно-, двух- или трехвалентный). Гидрофобная часть молекулы обычно представлена предельными или непредельными алифатическими цепями или алкилароматическими радикалами. К анионактивным ПАВ (АПАВ) относятся производные карбоновых кислот, первичные и вторичные алкилсульфаты, алкилсульфонаты, сульфо- и карбоксозетоксилаты спиртов, азотсодержащие ПАВ (имидосульфонаты, амиды сульфокарбоновых кислот и т.д.), соли перфторированных карбоновых кислот, и другие. Наиболее распространены алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты, т.к. они термически стабильны, обладают невысокой токсичностью, не раздражают кожу, и биоразлагаемы.
- **Катионактивные ПАВ (КПАВ)** имеют некоторые отличительные свойства: меньше снижают поверхностное натяжение чем анионактивные, но могут взаимодействовать химически с поверхностью адсорбента (клеточными белками бактерий), чем обуславливается их бактерицидное действие.

К катионактивным ПАВ относятся амины и их соли, моно и бисчетвертичные амониевые соединения, четвертичные амониевые соединения с функциональными группами в гидрофобной сети, соединения амониевых соединений с атомом азота в гетероцикле и др.

В смеси с ПАВ может образоваться мицелла – агрегаты поверхностно-активных веществ в коллоидном растворе. Вследствие этого ПАВ делятся на мицеллообразующие и немицеллообразующие. Для мицеллообразующих ПАВ существует критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) при которой возможно образования устойчивых мицелл, при этом при повышении концентрации поверхностное натяжение практически не изменяется.

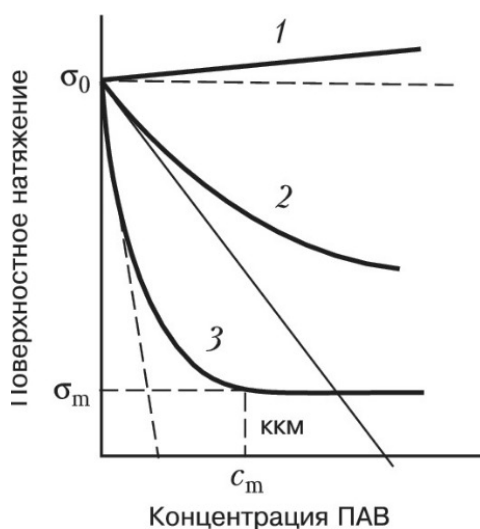


Рис. 24. Типичные изотермы поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-инактивных веществ (1); ПАВ, не образующих мицелл (2); мицеллообразующих ПАВ (3).

Рассмотрим зависимость различных характеристик от концентрации в точке ККМ. Как мы видим, область ККМ является характеризующим параметром системы, ведь именно там начинается существенное изменение структуры и резкое изменение ее характеристик.

На рис. 25 представлена диаграмма поведения ПАВ при смешении с маслом и водой в различных соотношениях. Каждый из углов соответствует 100 процентам соответствующего вещества. Проведя из любой точки перпендикуляры к сторонам фазовой диаграммы, мы можем понять какова доля каждого из веществ в рассматриваемой системе. Как видно, при разных концентрациях образуются системы с мицеллами различного строения.

Можно видеть, что существует несколько стадий образования мицелл при добавлении ПАВ: при малых концентрациях существуют мономеры, при увеличении концентрации переходящие в мицеллы, при дальнейшем концентрировании образуются цилиндрические мицеллы, далее цилиндрические слои, и т.д. Каждому переходу соответствует своя точка ККМ, но по изменению поверхностных характеристик можно определить только ККМ1 (рис.25).

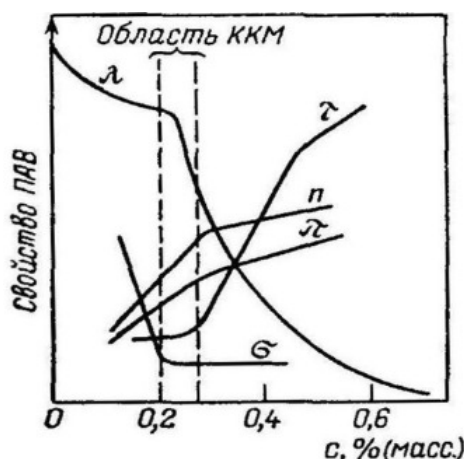


Рис. 25. Зависимость мутности, эквивалентной электропроводности, поверхностного натяжения, показателя преломления, осмотического давления раствора додецилсульфата натрия в воде от его концентрации

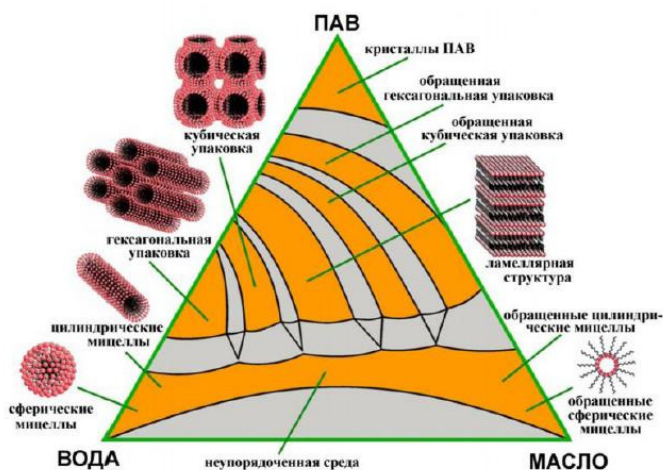


Рис. 26. Фазовая диаграмма ПАВ с водой и маслом

Одним из применений мицеллообразующих ПАВ является очистка поверхностей от масляных загрязнений за счет образования мицелл. Схема данного процесса изображена на рис. 27.

Неионогенные ПАВ

Характерная особенность неионогенных ПАВ – жидкое состояние и малое пенообразование в водных растворах, меньшая чувствительность к солям, обуславливающим жесткость воды, хорошее совмещение с др. ПАВ. НПАВ разделяют на группы, различающиеся строением гидрофобной части молекул. Среди неионогенных ПАВ выделяют оксиэтилированные спирты на основе карбоновых кислот–

оксиэтилированные жирные кислоты, вещества на основе алкилфенолов и алкилнафтолов - оксиэтилированные алкилфенолы и вещества на основе аминов, амидов, имидазолинов - оксиэтилированные алкиламины.

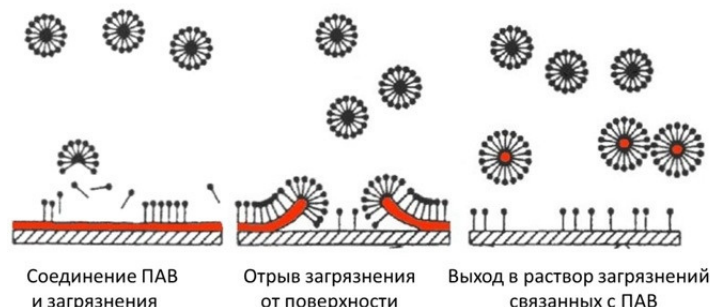


Рис. 27. Очистка поверхностей с помощью ПАВ

Смачивающая способность НПАВ зависит от структуры. Оптимальной смачивающей способностью обладает ПАВ разветвленного строения с 10–14 CH_2 группами. Примечательно, что у данных спиртов константы диссоциации близки к аналогичным значениям для воды.

Одним из свойств ПАВ является точка Краффта, сходная с тройной точкой воды, в которой ПАВ является и мицеллярным и истинным раствором и кристаллогидратом (рис.28).



Рис. 28. Температурная зависимость растворимости ПАВ в области точки Краффта

Амфотерные ПАВ

Амфотерные ПАВ в зависимости от величины pH проявляют свойства катионактивных или анионактивных ПАВ. При некоторых значениях pH, изоэлектрических точках, ПАВ существуют в виде цвиттер-ионов. Константы ионизации кислотных и основных групп истинно растворимых амфотерных ПАВ весьма низки, однако чаще всего встречаются катионно-ориентированные и анионно-ориентированные

цвиттер-ионы. В качестве катионной группы обычно служит первичная, вторичная или третичная аммониевая группа, остаток пиридина или имидазолина. Анионными группами являются карбоксильные, сульфонатные, сульфозэфирные или фосфатные группы. К амфотерным ПАВ относят алкиламинокарбоновые кислоты, алкилбетаины, амидобетаины, оксиэтилированные бетаины, другие цвиттер – ионные ПАВ. Также существуют полимерные амфолитные ПАВ, яркими представителями которых являются природные белки, нуклеиновые кислоты, продукты ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, производные целлюлозы, и т.д.

Биологическое разложение ПАВ

По отношению к биологическому разложению ПАВ принято делить на "мягкие" и "жесткие". К жестким ПАВ относятся некоторые алкилбензолсульфонаты (например, тетрапропилбензолсульфонат) и изооктилфенолы; Проблема заключается в кинетике процесса. При разветвленных структурах кинетика ухудшается. Алифатические ПАВ окисляются быстрее, чем циклические, сульфонаты окисляются труднее, чем сульфаты (сульфаты в воде гидролизуются). Прямоцепочечные первичные и вторичные алкилсульфаты за 1 час полностью разлагаются в сточной воде, а с разветвленной структурой за 3 часа.

Для бактериального распада выведены штаммы бактерий разрушающие алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты, и т.п. Среди грамотрицательных бактерий выявлены микроорганизмы, которые усваивают ПАВ как питательную среду. Важный фактор бактериального расщепления – отсутствие в продуктах распада веществ с явно выраженными дифильными молекулами.

Перед тем как перейти к применению ПАВ рассмотрим эффекты, которые могут показать себя при одновременном использовании нескольких ПАВ. Синергизм – эффект усиления свойства ПАВ при смешивании, антогонизм – ослабление свойств ПАВ. Например, как видно на фазовой диаграмме ПАВ1-ПАВ2-вода (рис.29), молекула с длинным хвостом является главным ПАВом, а с меньшим хвостом соПАВом, делающим границу раздела фаз более устойчивым, по сравнению с системой вода-ПАВ.

В последние 15 лет широко исследуются ПАВ с двумя углеводородными хвостами (gemini). Благодаря их свойствам, необходимо меньшее количество ПАВ для получения нужного результата, что приводит к большой экономии на производстве.

Применение ПАВ

Впервые ПАВ получило применение после первой мировой войны в виде СМС (синтетических моющих средств), и в настоящее время применяется в самых различных областях. Перечислим области применения ПАВ

- Нефтяная отрасль
- Химическая промышленность :
- Металлургическая промышленность

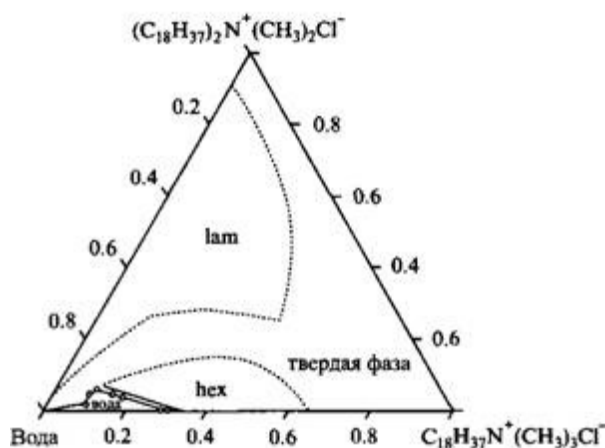


Рис. 29. Фазовая диаграмма вода - ПАВ1 - ПАВ2

- Строительная отрасль
- Горно-обогатительная отрасль
- Легкая промышленность
- Бумажная и лакокрасочная отрасль
- Бытовая химия
- Агрохимическая промышленность
- Медицина
- Производство материалов.

Но также нельзя не заметить урон окружающей среде. При производстве и применении ПАВ происходит:

- загрязнение воздуха – загрязнение окружающей среды ПАВами при производстве и перенос их ветром на значительные расстояния.
- загрязнение воды – массовые цветение водоемов, ухудшение качества воды, снижение удерживания кислорода в воде, снижение прозрачности.
- загрязнение земли – накопление в земле, песках, глине, и перенос грунтовыми водами на значительные расстояния.
- ущерб живым организмам – гибель водорослей, растений и водных организмов, как следствие цветения воды, перенесение молекул пав по пищевой цепочке.

Лидерами по количеству загрязнений являются США, Китай и центральная Европа.

Лекция 6. Электрические свойства дисперсных систем.

Электрокапиллярные явления.

Электрокапиллярными называются капиллярные явления, происходящие в электрическом поле на границе раздела фаз, в области ДЭС (двойного электрического слоя).

Прибор Липпмана (1873) – капиллярный электрометр (рис 30). Давление столба Hg уравнивается капиллярным давлением на искривленной границе Hg – раствор электролита в капиллярном кончике. Равновесное значение σ находится по формуле $d\sigma/dE = -\eta_0$, где η_0 – плотность поверхностного заряда.

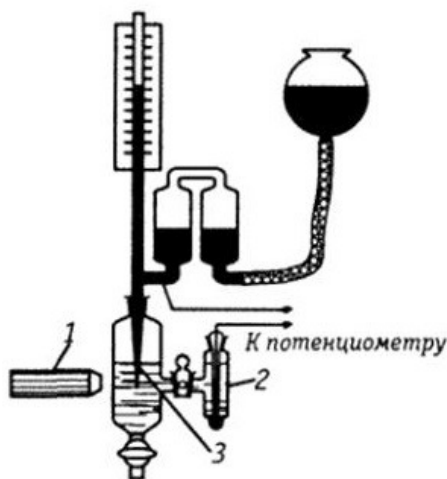


Рис. 30. Прибор Липпмана

Работа прибора описывается уравнениями Липпмана. Первое уравнение Липпмана

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q \quad (95)$$

Второе уравнение Липпмана

$$C = \frac{dq}{d\varphi} \Rightarrow \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -C \quad (96)$$

где C – емкость плоского конденсатора на границе раздела фаз. Выражая $C = \frac{q_s}{\varphi} \Rightarrow \frac{d\sigma}{d\varphi} = -C\varphi \Rightarrow \int_{-\sigma_{max}}^{\sigma} d\sigma = C \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varphi d\varphi$ получаем

$$\sigma = \sigma_{max} - \frac{C}{2}(\varphi - \varphi_0) \quad (97)$$

Выражение $d\sigma/dE = -\eta_0$, позволяет вычислить величину поверхностного заряда η_0 , приходящегося на 1 см^2 , для любой точки электрокапиллярной кривой по углу наклона касательной, а также величину ДЭС по уравнению:

$$C = -\frac{d\eta_0}{dE} = \frac{d^2\sigma}{dE^2} \quad (98)$$

Таким образом, величина C может быть найдена по построенным кривым $d\sigma/dE - E$. Анализ электрокапиллярных кривых позволяет определить адсорбционные характеристики ПАВ (их поверхностную активность). Для катионоактивных ПАВ адсорбция происходит в области $\eta_0 < 0$, для анионоактивных ПАВ в области $\eta_0 > 0$, при этом в обоих случаях снижается σ .

Лифобные системы

Попробуем понять, почему наблюдаются электрокапиллярные явления на примере строения мицеллы. Мицелла не имеет определенного состава. На поверхности твердого вещества более легко адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решетки наиболее труднорастворимые соединения. В результате этого процесса ядро с ионами приобретает либо положительный, либо отрицательный заряд (рис. 31).

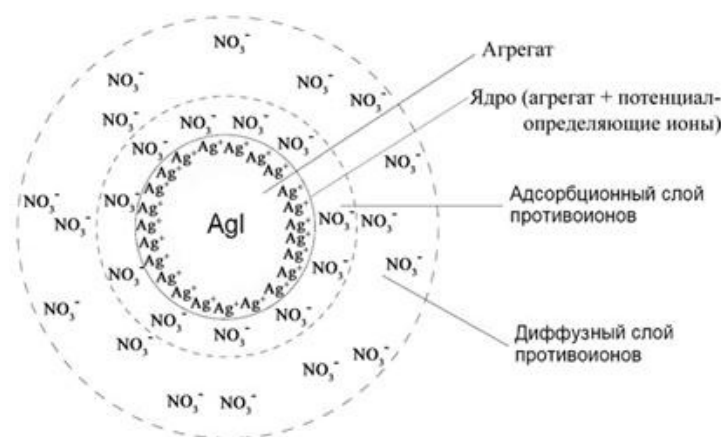
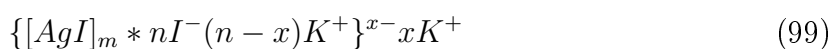


Рис. 31. Строение мицеллы

В целом мицелла электронейтральна (противоионы диффузионного слоя нейтрализуют свободный, избыточный заряд частицы). Состав мицеллы может быть изображен схематически на примере системы, полученной смешением AgNO_3 и KI :



Если мы попытаемся посмотреть на мицеллу с другой стороны, и рассмотреть зависимость потенциала (φ) от расстояния до границы раздела фаз тв-ж (r), то

получим как бы срез мицеллы в профиль. На этом графике существует так называемая граница скольжения: все, что находится до нее перемещается вместе с частицей, а то что после, перемещается с неким запаздыванием и даже может иногда отрываться (рис. 32).

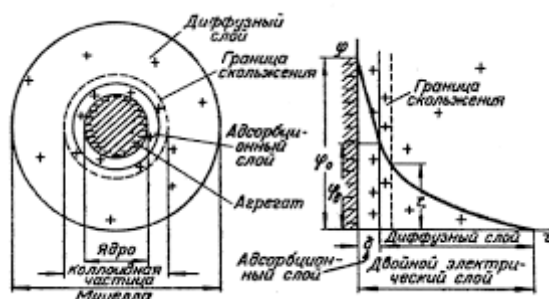


Рис. 32. График зависимости потенциала от расстояния до центра мицеллы

Физический смысл строения мицеллы с границей скольжения: сначала идет агрегат, имеющий строго определенный заряд (в нашем случае $-$), далее противоион (в нашем случае $+$), а далее, после границы скольжения, частицы могут быть с каким угодно зарядом (рис. 33). Нахождения потенциала ζ , отвечающего границе скольжения, и является целью многих экспериментов с мицеллами.

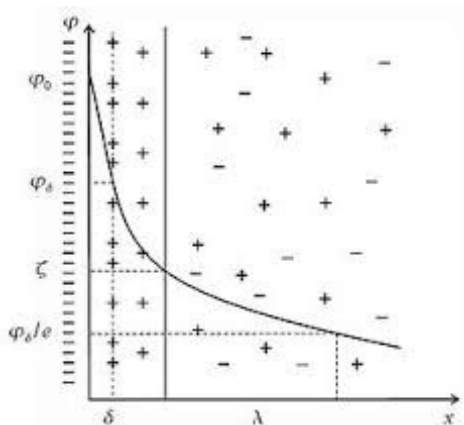


Рис. 33. ζ потенциал

Двойной электрический слой

Разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбированной) частями двойного электрического слоя называется электрокинетическим потенциалом или ζ - потенциалом.

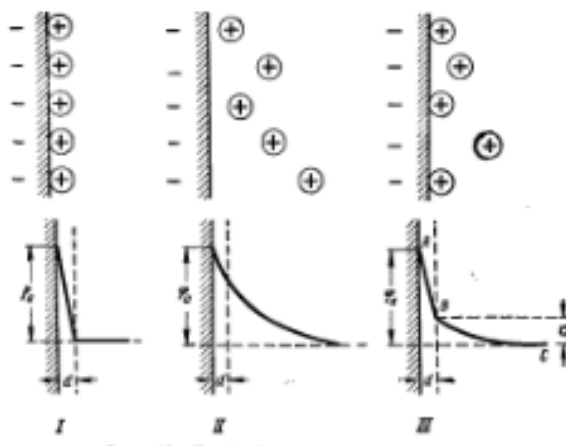


Рис. 34. Разновидности ДЭС

Существуют три главные схемы строения ДЭС: по Гельмгольцу, по Гуну и по Штерну (рис.34). Рассмотрим данные теории подробнее.

Согласно теории Гельмгольца-Перрена, ДЭС представляется в виде плоского конденсатора, обкладки которого состоят из слоев противоположных зарядов и расположенными на расстояния порядка молекулярного диаметра. Падения потенциала между слоями ДЭС происходит линейно в зависимости от расстояния от поверхности раздела фаз. График зависимости $\psi(x)$ (рис. 35).

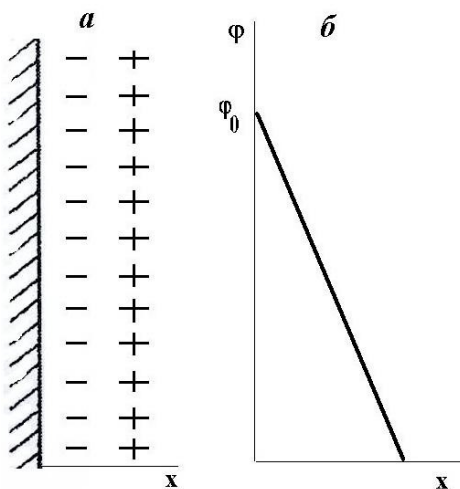


Рис. 35. Строение ДЭС по Гельмгольцу

Недостатки теории:

- Было установлено что граница раздела скольжения расположена от поверхности на большем расстоянии, чем молекулярные размеры.

- Согласно этой теории $\zeta = \varphi$, но экспериментально установлено что $\zeta < \varphi$.
- Так как по этой теории $\zeta = \varphi$, то они одинаково зависят от присутствия индифферентных электролитов. Однако было показано, что φ - потенциал не зависит от присутствия индифферентных электролитов, а ζ - потенциал зависит достаточно сильно.

По теории Гуи-Чепмена, на твердой поверхности адсорбируются ионы определенного знака и, помимо электростатических сил, на их распределение влияет тепловое движение. Вследствие этого слой противоионов размыт. Распределение в нем зарядов подчиняется закону Больцмана:

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_A O}\right)$$

где W_i – работа против сил электростатического притяжения к поверхности. Т. е. имеем облако зарядов с экспоненциально убывающей плотностью. Из графика (рис. 36) видно, что чем больше концентрация зарядов, тем круче кривая.

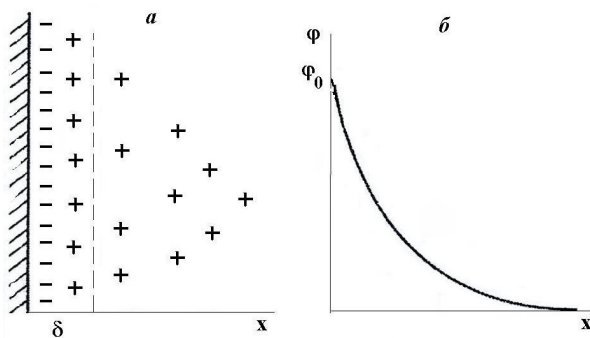


Рис. 36. Строение ДЭС по Гуи-Чепмену

Достоинства теории:

- ζ -потенциал рассматривается как часть φ -потенциала.
- позволила понять действие индифферентных электролитов на ζ -потенциал.

Недостатки теории:

- не учитываются размеры ионов, они рассматриваются как точечные заряды.
- не объясняется явление перезарядки.
- согласно этой теории различные ионы одинакового заряда должны одинаково сжимать ДЭС и снижать ζ -потенциал, но реально этого нет: чем больше радиус иона, тем сильнее он сжимает ДЭС и понижает ζ -потенциал.
- Работает только для разбавленных растворов.

Согласно уравнению Больцмана распишем концентрацию в точке x :

$$c_{xi} = c_{0i} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right) \quad (100)$$

Плотность же заряда в точке x равна:

$$\rho_x = z_+ F c_+ + z_- F c_- \quad (101)$$

Объединяя уравнение :

$$\rho_x = z_+ F c_{0+} \exp\left(-\frac{z_+ F \varphi_x}{RT}\right) + z_- F c_{0-} \exp\left(-\frac{z_- F \varphi_x}{RT}\right) \quad (102)$$

Если записать соотношение для плотности из курса электричества $\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}$ и в простейшем симметричном случае ($z_+ = z_-$, $c_+ = c_-$) получаем:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{z F c_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\exp\left(-\frac{z_+ F \varphi_x}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{z_- F \varphi_x}{RT}\right) \right) \quad (103)$$

или переписав с помощью гиперболических функций:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{2 z F c_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{z F \varphi_x}{RT}\right) \quad (104)$$

Учитывая краевые условия системы и введя переменную $k = \sqrt{\frac{2 F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 R T}}$, после интегрирования, получаем выражение для потенциала в теории Луи Чепмена:

$$\operatorname{th}\left(\frac{z F \varphi(x)}{4 R T}\right) = \operatorname{th}\left(\frac{z F \varphi_0}{4 R T}\right) e^{-k x} \quad (105)$$

При рассмотрении потенциала на достаточно удаленном расстоянии от поверхности соотношение еще больше упрощается:

$$\varphi(x) \approx \frac{4 R T}{z F} \operatorname{th}\left(\frac{z F \varphi_0}{4 R T}\right) * e^{-k x} \quad (106)$$

В случае слабозаряженных поверхностей $\operatorname{th} x \rightarrow$, и тогда

$$\varphi = \varphi_0 e^{-k x} \quad (107)$$

Данное приближение хорошо работает при малых потенциалах и в пренебрежении кривизной поверхности. При этом $\lambda = \frac{1}{k}$ – Дебаевский радиус (радиус на котором находится граница скольжения).

В случае высоких потенциалов $\operatorname{th} x \rightarrow 1$, решение уравнения Пуассона-Больцмана дает уравнение Гуи-Чепмена более сложной формы:

$$\varphi_x = \frac{4 R T}{z F} e^{-k x} \quad (108)$$

При больших значениях φ_0 потенциал φ_x , на расстоянии x в диффузном слое перестает зависеть от φ_0 . Этот эффект обусловлен тем, что в условиях большого заряда поверхности происходит сильная экранировка противоионами заряда потенциалопределяющих ионов.

Штерн объединил две предыдущие теории (рис.37). Согласно его теории, ионы – не точечные заряды, они имеют размеры и не могут находиться на расстоянии от поверхности меньшем, чем радиус иона. Также, помимо электростатического взаимодействия с твердой поверхностью существует специфическое адсорбционное. Эти силы действуют на небольших расстояниях, имеют адсорбционную природу и убывают с расстоянием быстрее, чем электростатические.

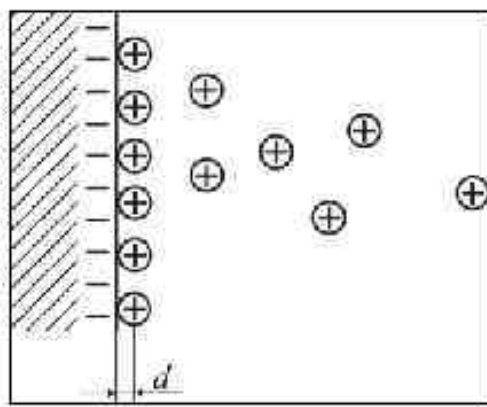


Рис. 37. Схема ДЭС Штерна

Согласно этой теории существует два слоя противоионов:

1-й – адсорбционный слой (слой Гельмгольца-Штерна). Он удерживается на твердой поверхности электростатическими и адсорбционными силами; противоионы адсорбционного слоя равномерно распределены в слое, поэтому падение потенциала происходит линейно.

2-й – диффузный слой (слой Гуи). Это размытый за счет теплового движения слой оставшихся противоионов, который удерживается только электростатическими силами; его толщина – δ , он образуется теми противоионами, которые находятся на заряженной поверхности на расстоянии, большем, чем диаметр гидратированного противоиона d , но в пределах расстояния δ . Эти противоионы притягиваются к частице только за счет электростатических сил, и, следовательно, менее прочно, чем противоионы адсорбционного слоя.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга как раз и называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит либо на границе между диффузным и адсорбционным слоями, либо в диффузном слое, но вблизи этой границы. Согласно теории Штерна при введении электролитов в систему ионы из диффузионного слоя переходят в адсорбционный слой из-за чего ζ -потенциал уменьшается и может достичь нуля. При разбавлении системы ζ -потенциал увеличивается. На размер ДЭС сильно влияет природа противоионов:

- чем больше валентность противоиона, тем меньше ДЭС и меньше ζ -потенциал. Если валентность одинакова, то толщина диффузного слоя и ζ -потенциал определяются специфической адсорбцией – увеличение адсорбции вызывает сжатие слоя;
- чем больше радиус иона (чем меньше гидратируемость), тем меньше ДЭС;
- чем больше поляризуемость, тем меньше ДЭС.

Согласно теории Штерна получаем

$$c_+ = c * \exp\left(-\frac{\Phi_+ + zF\psi_1}{RT}\right)$$
$$c_- = c * \exp\left(-\frac{\Phi_- - zF\psi_1}{RT}\right)$$

где Φ – адсорбционный потенциал, второе слагаемое – потенциал электростатического взаимодействия между ионами.

Генри было выведено уравнение: $u = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} f(kR_S)$. Оно связывает ζ - потенциал, электрическую константу, и функцию которая связана с частицей гидрофобного золя. Данная функция зависит от двух чисел: параметра Дебая-Хукеля (k), и радиуса частицы (R_S). Уравнение Генри вычисляет значение электрофоретической подвижности (или скорость передвижения в электрическом поле данной частицы гидрофобного золя). Приборы, вычисляющие ζ потенциал, как раз используют в своей работе данный принцип.

Перезарядка поверхности

Все электролиты по характеру влияния на двойной электрический слой можно разделить (в пределе) на две группы. В первую группа электролитов, называемых индифферентными, входят те, которые при их введении в раствор не меняют значений потенциалов φ_0 и φ_δ , а влияют в основном только на толщину диффузной части ДЭС λ (сжимают диффузный слой). к числу неиндифферентных относятся те, добавка которых ведет к изменению величины φ_δ , а иногда величины и знака φ_0 и φ_δ (явление перезарядки) за счет специфической адсорбции противоионов в слое Гельмгольца (рис. 38). К числу таких противоионов относятся многозарядные ионы, ионы H^+ и OH^- (особенно по отношению к оксидам и гидроксидам), ионогенные ПАВ и полиэлектролиты.

Эффект перезарядки используется в процессе очистки воды (искусственное нарушение стабильности системы, вследствие чего происходит коагуляция, и последующая очистка воды от уже твердых примесей) Перезарядка поверхности возможна и без химического взаимодействия противоионов и потенциалопределяющих ионов. В этом случае основную роль играет специфическая адсорбция противоионов (многозарядных и легко поляризуемых) в слое Гельмгольца.

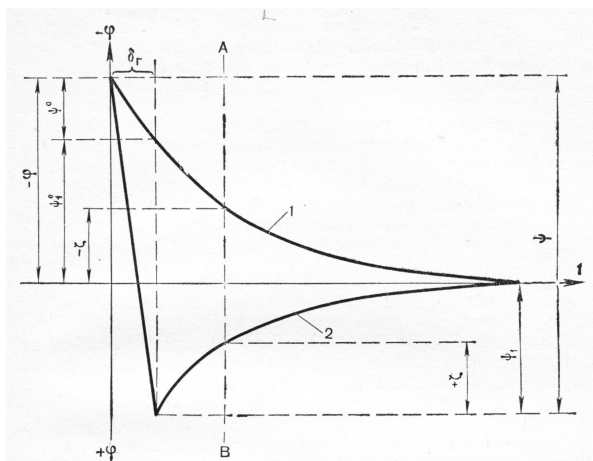


Рис. 38. Перезарядка поверхности

Добавкой электролитов можно менять параметры ДЭС, такие как знак и величина потенциалов φ_0 и φ_δ , а также толщину диффузной части ДЭС, что позволяет управлять основными свойствами дисперсных систем.

Лекция 7. Электрокинетические явления

Ландау были выведены следующие соотношения: для твердых веществ $\frac{E_{pot}}{E_{kin}} \gg 1$, для жидкостей $\frac{E_{pot}}{E_{kin}} \approx 1$, где E_{pot} – потенциальная, а E_{kin} – кинетическая энергия. И именно из-за того, что у жидкостей сравнимы величины потенциальной и кинетической энергии, мы можем видеть различные явления, которые не происходят в других системах, в частности электрокинетические явления.

Перед тем как перейти к электрокинетическим явлениям вспомним что такое осмос (рис.39). Осмос – это переход молекул растворителя из области с более высокой их концентрацией в область с более низкой концентрацией через полупроницаемую мембрану. Во всех биологических системах растворителем служит вода. Некоторые мембраны (их и называют обычно полупроницаемыми) пропускают только молекулы растворителя, задерживая все молекулы или ионы растворенного вещества. К таким молекулам относятся мембраны живых клеток.

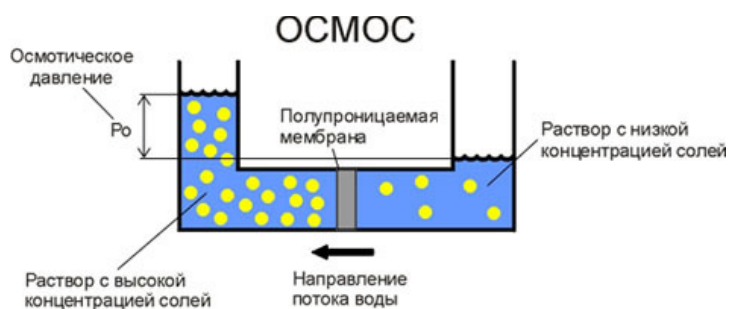


Рис. 39. Осмос

Осмотическое давление (давление которое давит на мембрану) $P = RTC$. Как мы видим, осмотическое давление зависит от концентрации и температуры. Именно при исследовании осмотических явлений и была разработана теория суетсвоания ДЭС.

История изучения природы двойного электрического слоя:

- Вильям Рунд (1808) – явление электроосмоса: перенос жидкости из анодного в катодное пространство; электрофорез: движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле
- Квинке (1859) – ток и потенциал течения: возникновение электрического тока и разности потенциалов при протекании жидкости через пористую диафрагму.
- Дорн (1898) – ток и потенциал седиментации: возникновение электрического тока и разности потенциалов при оседании частиц в поле силы тяжести

Сутью электрокинетических явлений является пространственное разделение зарядов в двойном слое. Оно вызывает возникновение электрокинетических явлений – взаимный сдвиг граничащих фаз (электрофорез, электроосмос) или перенос зарядов при взаимном перемещении фаз (потенциалы и токи течения и седиментации). То есть либо мы прикладываем разность потенциалов и происходит взаимное движение фаз, либо мы будем двигать фазы и возникнет разность потенциалов. Таким образом, существует 4 вида электрокинетических явлений: Два вида прямых – электроосмос, электрофорез (перемещение одной фазы относительно другой под действием внешнего электрического поля) и два вида обратных – потенциал протекания и потенциал оседания (возникновения электрического потенциала при механическом перемещении одной фазы относительно другой)(рис.40).

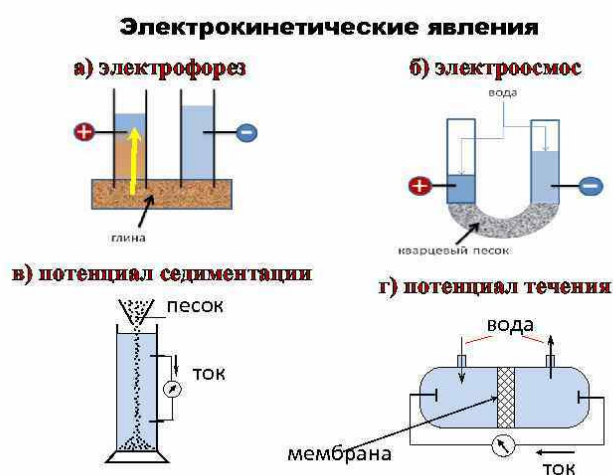


Рис. 40. Виды электрокинетических явлений

Для дальнейших расчетов напомним, что потенциал, соответствующий плоскости скольжения в ДЭС называется электрокинетическим потенциалом или ζ - потенциалом и находится по формуле

$$\zeta = \varphi_{x=l} = \varphi_0 e^{-kl} = \varphi_\delta e^{-\frac{l}{\lambda}} \quad (109)$$

$$\ln \zeta = \ln \varphi_0 - l \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 R T}} \quad (110)$$

Электрические свойства дисперсных систем

Явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы в постоянном электрическом поле называется **электроосмосом**. Явление перемещения частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле называется **электрофорезом**.

Для большей наглядности, рассмотрим, что произойдет при действии электрического поля на дисперсную систему (рис. 41). Движение гранулы происходит к одному полюсу – преимущественное явление при электрофорезе, а движение ионов диффузного слоя, которые увлекают за собой гидратные оболочки, и которые движутся к другому полюсу – преимущественное явление при электроосмосе. В зависимости от того, движение каких частиц в системе мы разрешили, мы можем получать различные явления.

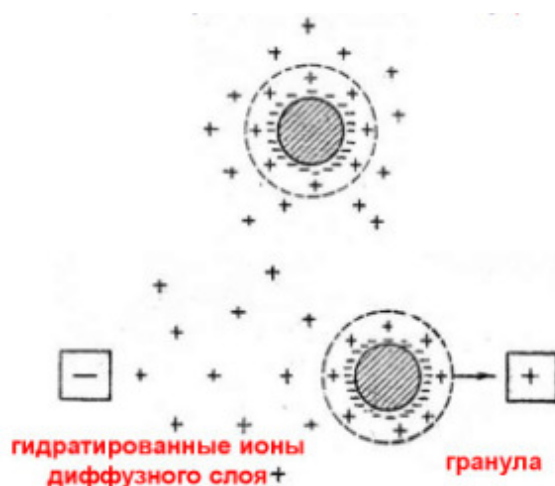


Рис. 41. Поведение золя в электрическом поле

Электроосмос. Измерение электроосмоса

Для проведения измерения используют следующую установку (рис. 42): пористая диафрагма, зажатая между фланцами, разделяет два симметричных сосуда с отсчетными капиллярными трубками и неполяризуемыми электродами. Ячейку заполняют раствором электролита так, чтобы мениск жидкости находился в средней части градуированных трубок. Соединив электроды с внешним источником тока, измеряют объем перемещенной жидкости (V) за некоторое время (t) в капиллярных трубках вследствие электроосмоса в диафрагме.

Объемную скорость электроосмотического переноса жидкости рассчитывается по отношению: $v = V/t$.

Не существует прямого решения уравнения Больцмана для вывода уравнения электроосмоса. Вывод возможен после введения ряда ограничений:

- 1) Толщина диффузной части ДЭС λ намного меньше радиуса капилляра r (диаметра пор в мембране), что позволяет пренебречь кривизной поверхности и принять что $\varphi = f(x)$.
- 2) Диэлектрическая проницаемость и вязкость одинаковы как в диффузном слое, так и вдали от него.

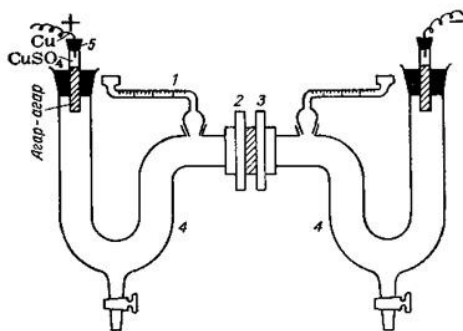


Рис. 42. Установка для измерения электроосмоса

- 3) Жидкость движется параллельно ДЭС и ее течение является ламинарным.
- 4) Движется только одна фаза – жидкость.
- 5) Электрический ток проводит только жидкость, твердое тело является диэлектриком.
- 6) Под действием электрического поля распределение ионов в ДЭС не меняется.

Тогда учитывая электрические силы $dF_{el} = Edq = E\rho dx$ и $\nabla^2\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}$, получаем

$$dF = -\varepsilon\varepsilon_0 E \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} dx \quad (111)$$

А учитывая силы трения $F_t = \eta \frac{du}{dx} \Rightarrow dF_t = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} dx$, где u - скорость. После объединения уравнений

$$-\varepsilon\varepsilon_0 E \frac{d^2 \varphi}{dx^2} dx = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} dx \quad (112)$$

Проинтегрировав данное выражение, получаем $u_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E \zeta}{\eta}$ Таким образом, скорость электроосмоса равна:

$$V = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 I}{\chi \eta} \zeta \quad (113)$$

где I – сила тока, χ – электропроводимость. Таким образом, в случае электроосмоса, в отличие от осмоса, движущей силой является именно электрохимический градиент.

Электроосмос широко применяется в осушивании различных систем (при постройке тоннелей метро, закладывании фундамента и т.д.)

Электрофорез

Наличие у частиц дисперсных систем электрического заряда было открыто в 1808 г. профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом при исследовании электролиза воды.

Он поставил два эксперимента (рис. 43). В одном он использовал U-образную трубку, в другом погрузил в глину 2 стеклянные трубки. При пропускании постоянного тока частички глины двигались к положительному электроду. Механизм электрофореза состоит в том, что под действием электрического поля двойной слой ионов разрывается на границе скольжения, частица приобретает заряд и движется к противоположно заряженному электроду, противоионы движутся в обратном направлении.

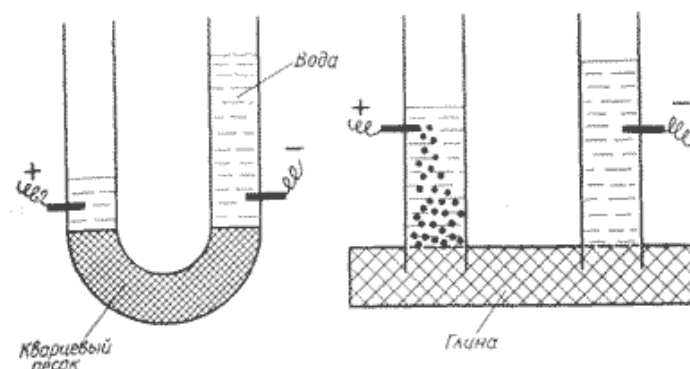


Рис. 43. Схемы установок Рейсса

В отличие от электроосмоса в электрофорезе можно непосредственно измерить линейную скорость движения частиц u а также электрическое поле $H = E/I$. Если ввести электрофоретическую подвижность (скорость движения частицы в поле $H=1$) $v = u/H$, тогда

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon} \quad (114)$$

Метод электрофореза используется в разделении белков. Предварительно белки денатурируют с тем, чтобы скорость миграции зависела только от молекулярной массы. Для этого анализируемую смесь обрабатывают додецилсульфатом натрия, который представляет собой детергент с сильно выраженными амфифильными свойствами. Развернутые полипептидные цепи связывают ДСН (примерно 0,4 г/г белка) и приобретают отрицательный заряд. Электрофорез проводят в тонком слое полиакриламида. После завершения электрофореза, зоны белков выявляют с помощью красителя (рис.44)

Также электрофорез используется при анализе крови (электрофореграмма). Кроме медицины, электрофорез и электроосмос применяются в технике и различном производстве (фарфоровое дело, очистка воздуха, покрытие изделий защитными пленками) и в клинической практике (исследования различных сывороток).

Достоинства применения электрофореза при ведении лекарственного препарата:

- Неинвазивность.
- Воздействие непосредственно в необходимой зоне(локальность).

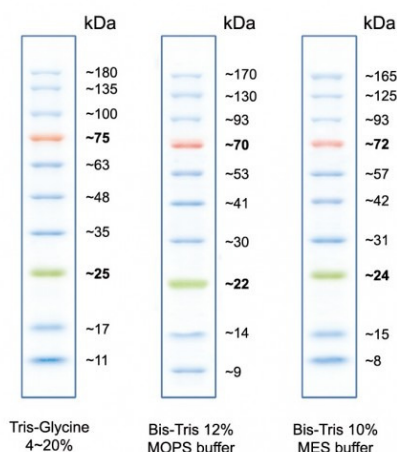


Рис. 44. Маркеры белков полученные с использованием электрофореза

- Препарат минует системный кровоток.
- Пролонгированное действие.

Из недостатков можно отметить невозможность точного количественного учета введенного препарата, и применимость его только к электролитам. Одним из видов электрофореза является капиллярный электрофорез. При нем разделение компонентов по описанным выше принципам происходит в капилляре. В основе капиллярного электрофореза лежат электрокинетические явления – электромиграция ионов и электроосмос. Но отличие данного метода в том, что необходимо учитывать пристеночные эффекты. Сам метод был предложен в 1960 г, и в основном используется при секвенировании ДНК.

Потенциал протекания

В 1859 г. немецкий исследователь Г. Квинке обнаружил возникновение разности потенциалов при продавливании жидкости через пористую перегородку (рис. 45). Это явление, обратное электроосмосу, получило название потенциал протекания. Впоследствии было установлено, что при течении крови по капиллярам также возникают потенциалы протекания. Q-зубец на электрокардиограмме обусловлен как раз потенциалом протекания в коронарной системе. Одним из самых опасных проявлений потенциала протекания стали пожары и взрывы на нефтепроводах. Разность потенциалов, возникающая при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы:

$$\zeta = \frac{\eta k U}{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta p} \quad (115)$$

Потенциал оседания

Потенциал оседания – разности потенциалов, возникающая при движении частиц дисперсной фазы, относительно неподвижной дисперсионной среды. (рис. 46)

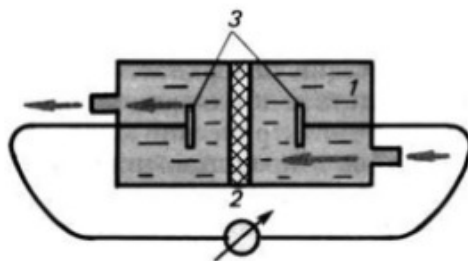


Рис. 45. Схема прибора для определения потенциала протекания

Сила тяжести, действующая на частицы $V(\rho - \rho_0)g$ уравнивается сопротивлением среды. После всех расчетов получаем

$$\zeta = \frac{\eta k U}{V(\rho - \rho_0) g v l} \quad (116)$$

и если принять что частицы имеют сферическую форму

$$\zeta = \frac{\eta k U}{4\pi r^3 (\rho - \rho_0) g v l} \quad (117)$$

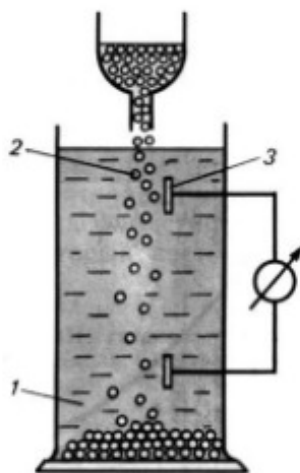


Рис. 46. Схема прибора для определения потенциала оседания

Некоторые термины, относящиеся к электрокинетическим явлениям:

- Диализ – метод разделения компонентов раствора, основанный на различной диффузии их через мембрану. применяется главным образом для разделения частиц золь, не проходящих через мембрану, от истинно растворенных веществ, хорошо диффундирующих через нее.
- Электродиализ – диализ, обусловленный миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов.

- Фильтрация – процесс разделения суспензий с помощью пористой перегородки (мембраны), через которую под давлением проходит жидкая фаза (фильтрат), а частицы суспензии задерживаются (осадок).
- Ультрафильтрация – предназначена для концентрирования лиозолов, растворов полимеров и их очистки от низкомолекулярных веществ. Поры мембраны приблизительно равны размерам частиц золя.
- Обратный осмос – процесс фильтрования (концентрирования) растворов под высоким давлением.

Лекция 8. ДЛФО

Устойчивость систем.

Размеры частиц, которые могут образовывать кинетически устойчивые дисперсные системы разнятся от 1 нм до нескольких мкм. Если частицы агрегируются, то возникают агрегаты, если частицы жидкие, то они могут коалесцировать и образовывать микрокапли. Все эти эффекты понижают устойчивость системы. Возникает вопрос: как устойчивость повысить? Существуют два механизма увеличения устойчивости системы: электростатический и стерический. Стерический тип реализуется, когда частицы создают некоторую оболочку, а электростатические реализуются за счет отталкивания между частицами. Все эти эффекты хорошо разобраны в теории ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек).

Устойчивость гидрофобных систем ДЛФО

Согласно теории устойчивости гидрофобных коллоидов ДЛФО, между частицами, имеющими двойной электрический слой действуют силы притяжения и силы отталкивания. Отметим, что данная теория относится только к гидрофобным системам.

Потенциал взаимодействия между частицами, будет складываться из потенциала притяжения (потенциал Ван-дер-Ваальса) и потенциала отталкивания (электростатические силы): $V_T = V_A + V_R$. При сложении данных двух потенциалов, получаем сложный потенциал, с двумя минимумами (рис. 47)

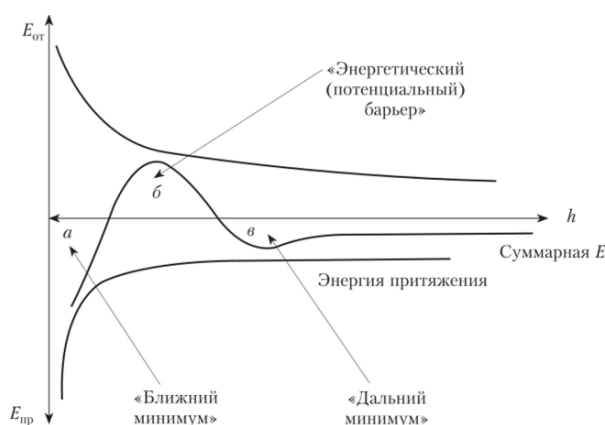


Рис. 47. График зависимости потенциальной энергии по теории ДЛФО

Устойчивость дисперсных систем можно разделить на седиментационную (кинетическую) и агрегативную. Кинетическая устойчивость — способность дисперсных

частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения и противостоять действию силы тяжести. К факторам кинетической устойчивости относятся: броуновское движение, степень дисперсности, вязкость дисперсной среды, разность плотностей фазы и среды.

Агрегативная устойчивость – это устойчивость системы к укрупнению частиц. Для лиофобных дисперсных систем характерен большой избыток свободной энергии, связанный с поверхностной энергией $F = \sigma S$. Чем выше дисперсность (выше S), тем больше энергия системы и тем больше степени она удалена от состояния равновесия. Поэтому в дисперсных системах самопроизвольно протекают процессы, приводящие к уменьшению свободной поверхностной энергии, т.е. $\Delta F_s < 0$.

Будучи термодинамически неустойчивыми, лиофобные дисперсные системы могут достаточно долго сохранять без изменения исходную дисперсность, т.е. оставаться агрегативно устойчивыми. К основным факторам стабилизации относятся:

- 1) электростатическое отталкивание диффузных частей двойных электрических слоев (ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления);
- 2) «лиофилизация» поверхности за счет адсорбции ПАВ – образование на поверхности гидрофильных частиц структурированных слоев воды с измененными свойствами по сравнению с объемной жидкостью – повышенной вязкостью (структурная составляющая расклинивающего давления);
- 3) структурно-механический барьер (по Ребиндеру).

К процессам, приводящим к потере агрегативной устойчивости, относятся коагуляция (слипание), коалесценция (сливание), и изотермическая перегонка (крупные капли поглощают мелкие капли) (рис. 48).

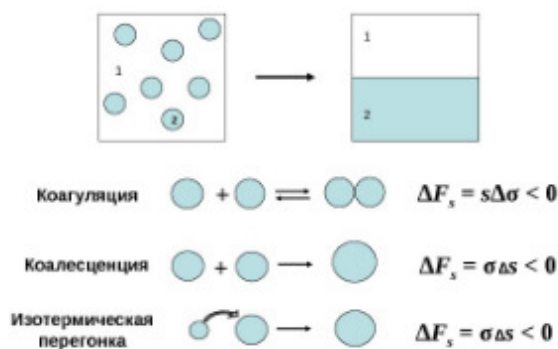


Рис. 48. Процессы, приводящие к потере агрегативной устойчивости

Расклинивающее давление

В процессе теплового движения коллоидные частицы постоянно сталкиваются друг с другом. Их дальнейшее состояние – останутся ли они в сцепленном состоя-

нии, т.е. произойдет ли коагуляция, или они разойдутся, и система сохранит свою агрегативную устойчивость, будет зависеть в основном от свойств тонких пленок в зазоре между частицами. Рассмотрим два случая взаимодействия тонких пленок площадью единица (рис 49). В первом случае, если они находятся на расстоянии $h > 2\delta$, то $F = 2\sigma$, а если они находятся ближе, то уже необходимо учитывать взаимодействие тонких пленок на поверхности, и $F = 2\sigma + \Delta F(h)$, где $\Delta F(h)$.

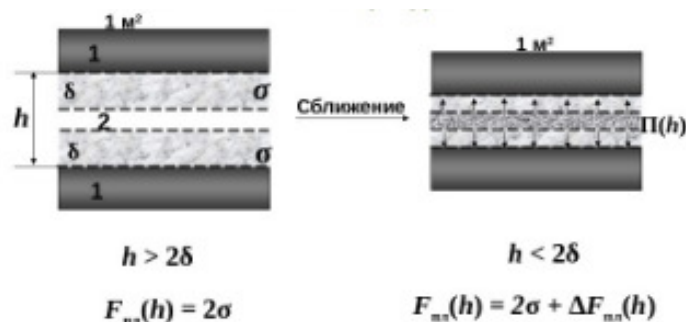


Рис. 49. взаимодействие двух пластин

Расклинивающее давление $\Pi(h)$ – это избыточное давление, которое необходимо приложить к ограничивающим пленку поверхностям, чтобы толщина пленки h оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе. При действии только молекулярных сил, происходит самопроизвольное сближение поверхностей пластин и утоньшение пленки. Чтобы в равновесном процессе уменьшить толщину прослойки на величину dh , необходимо совершить работу $\Pi(h)dh$. Запишем двухмерное (расклинивающее давление) как

$$\Pi(h) = -\frac{d\Delta F}{dh}$$

Для двух сферических частиц радиусом r их полная энергия и сила молекулярного притяжения могут быть записаны как $U_k = -\frac{A * r}{12h}$ и $F = -\frac{A * r}{12h^2}$, характеризующие энергию и силу сцепления частиц в контакте U_k и F_k (рис. 50).

Расклинивающее давление может быть как положительным, т.е. препятствовать утоньшению пленки и сближению пластин, так и отрицательным – способствовать утонению пленки и сближению пластин. Составляющие силы расклинивающего давления:

- Молекулярная составляющая расклинивающего давления – обусловлена молекулярным притяжением.
- Электростатическая составляющая расклинивающего давления – связана с электростатическим отталкиванием диффузных слоев ионов, окружающих частицы дисперсной фазы.
- Структурная составляющая расклинивающего давления – связана с образованием на гидрофильных поверхностях структурированных слоев воды.



Рис. 50. График зависимости расклинивающего давления от расстояния между пластинами

- Наиболее сильным фактором стабилизации, согласно Ребиндеру, является структурно-механический барьер. Он создается при адсорбции молекул ПАВ, как правило, высокомолекулярных, которые способны к образованию структурированного слоя на межфазной границе.

Между сближаемыми пластинами действуют силы притяжения, связанные с проявлением дальнедействующих дисперсионных взаимодействий. Энергия притяжения двух незаряженных молекул определяется как $u_{11} = -\frac{a_L}{h^6}$, где a_L – постоянная Лондона, зависящая от поляризуемости и энергии взаимного возбуждения молекул.

Дисперсионные взаимодействия суммируются по объемам взаимодействующих фаз

$$U_{mol} = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2} \quad (118)$$

где, A_{11} – константа Гамакера, прямо пропорциональная константе Лондона. При взаимодействии пластин в конденсированной среде 2, вместо константы A_{11} используется сложная константа Гамакера A^* , учитывающая взаимодействие молекул фазы 1 и фазы 2.

$$A^* = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \quad (119)$$

Соответственно, энергия притяжения двух объемов фазы 1 в среде 2, выразится как $U_{mol} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$.

Рассмотрим вывод энергии молекулярного притяжения более подробно.

Энергия молекулярного притяжения

Расчет энергии молекулярного (дисперсионного) взаимодействия двух частиц сначала тоже проведем в пренебрежении кривизной поверхности, то есть опять рассмотрим взаимодействие двух полубесконечных пластин

$$U = -\frac{\pi Cn}{6x^3} \quad (120)$$

$$dU = -\frac{\pi Cn}{6s(x+h)^3}dN = -\frac{\pi Cn}{6s(x+h)^3}nsdx = -\frac{\pi Cn^2}{6(x+h)^3}dx \quad (121)$$

где C - константа для данной пары пластин, S - площадь поверхности пластины, n - число атомов в единице объема пластины. Проинтегрировав, получаем:

$$U(h) = -\frac{\pi Cn^2}{6} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(h+x)^3} = -\frac{\pi Cn^2}{12h^2} \quad (122)$$

$$U(h) = -\frac{A_1}{12h^2}, A_1 = \pi Cn^2 \quad (123)$$

где A_1 - так называемая "простая" константа Гамакера, которая и определяет величину энергии притяжения. Поскольку при выводе уравнения не было учтено наличие прослойки дисперсионной среды в зазоре между поверхностями пластин результат получается приближенным. В общем случае, нужно учесть межмолекулярные взаимодействия, как в дисперсионной среде, так и между пластинами и дисперсионной средой.

Этот учет приводит к появлению в уравнении сложной константы Гамакера

$$U = -\frac{A^*}{12\pi h^2}$$

которую в первом приближении можно представить как комбинацию трех простых констант Гамакера (при взаимодействии двух одинаковых пластин)

$$A^* = A_1 + A_0 - 2A_{01}$$

где A_1 - характеризует молекулярное взаимодействие молекулярное взаимодействие самих пластин, A_0 - зависит от молекулярного взаимодействия внутри дисперсионной среды (при сближении пластин дисперсионная среда вытесняется из прослойки), A_{01} - характеризует молекулярное взаимодействие пластины со средой.

Чем сильнее молекулярное взаимодействие (адгезия) между дисперсной фазой и дисперсионной средой, тем меньше сложная константа Гамакера. Кроме того, хорошая адгезия между дисперсной фазой и дисперсионной средой ведет к снижению межфазного натяжения. И то, и другое способствует повышению агрегативной устойчивой системы.

Уравнение для расчета энергии притяжения двух сферических частиц

$$U_m(h) = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} \int_h^{\infty} U(h)_{от} dh = -\frac{\pi r}{12\pi} \int_h^{\infty} \frac{A^*}{h^2} dh = \quad (124)$$

После интегрирования получаем уравнение для расчета.

На практике для расчета энергии молекулярного притяжения двух сферических частиц довольно широко используют более общее уравнение:

$$U_m(h) = -\frac{A^*}{6} \left[\frac{2r^2}{h^2 + 4rh} + \frac{2r^2}{h^2 + 4rh + 4r^2} + \ln\left(\frac{h^2 + 4rh}{h^2 + 4rh + 4r^2}\right) \right] \quad (125)$$

Учет электромагнитного запаздывания приводит к следующему уравнению для энергии притяжения плоских частиц: $U_{\text{пр}} = -\frac{a_r^*}{30\pi h^3}$.

Расчет молекулярных взаимодействий предлагает полную аддитивность дисперсионных сил, то есть взаимодействие каждого атома (молекулы) одной частицы с каждым атомом (молекулой) другой частицы является независимым от других взаимодействий могут быть просуммированы. Но такой микроскопический подход может быть использован только в первом приближении.

Энергия электростатического отталкивания

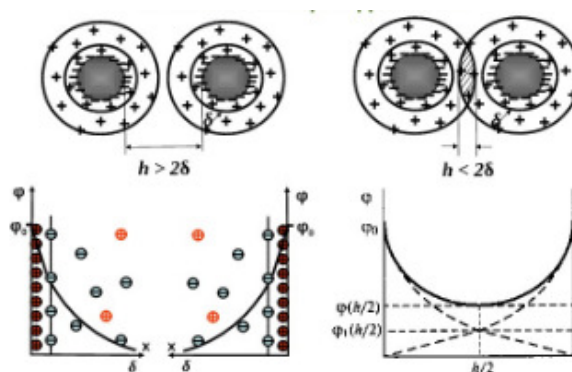


Рис. 51. Потенциалы отталкивания двух пластин

Если частицы находятся на большом расстоянии друг от друга, то между ними нет взаимодействия и потенциал в плоскости симметрии равен нулю. При сближении частиц на расстояние $h = 2x$ (рис. 51), при котором происходит перекрытие диффузных частей ДЭС, в первом приближении, потенциалы в области перекрытия складываются, то есть в плоскости симметрии потенциал становится равным $2\varphi_x$.

$$d\Pi_{\varphi} = \rho d\varphi \quad (126)$$

$$\Pi_{\varphi} = \int_{2\varphi_x}^0 \rho d\varphi \quad (127)$$

В связи со сложностью решения задачи в общем виде, используются решения, получаемые для частных случаев. С целью упрощения вывода уравнения для расчета вводятся следующие ограничения:

- При сближении частиц происходит перекрытие диффузных частей ДЭС.
- Рассматривается случай слабозаряженных частиц, что позволит нам воспользоваться уравнениями, полученными в рамках теории Гуи-Чепмена
- Размер частиц дисперсной фазы (радиус кривизны) значительно больше толщины диффузной части ДЭС. Это условие означает, что мы пренебрегаем кривизной поверхности и фактически рассматриваем взаимодействие двух плоских полубесконечных пластин.

Уравнение для объемной плотности заряда было получено при решении уравнения Пуассона-Больцмана в рамках теории Гуи-Чепмена

$$\rho = -\frac{2F^2 I}{RT} \varphi_x = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \varphi_x = -\varepsilon \varepsilon_0 k^2 \varphi_x \quad (128)$$

$$\Pi_{\Theta} = -\varepsilon \varepsilon_0 k^2 \int_{2\varphi_x}^0 \varphi d\varphi = 2\varepsilon \varepsilon_0 k^2 \varphi_{\delta}^2 e^{-kh} \quad (129)$$

в случае взаимодействия сильнозаряженных пластин на большом расстоянии друг от друга и в присутствии симметричного электролита имеет более сложный вид:

$$\Pi_{\Theta} = 64c_0 RT \gamma^2 e^{-kh} \quad (130)$$

где $\gamma = \frac{\exp(\frac{zF\varphi_{\delta}}{4RT}) - 1}{\exp(\frac{zF\varphi_{\delta}}{4RT}) + 1} = \tanh\left(\frac{zF\varphi_{\delta}}{4RT}\right)$. Из уравнения $U_{от} = \int_h^{\infty} \Pi_{\Theta} d$, после интегрирования получаем уравнение пригодной для расчета электростатической энергии отталкивания при парном взаимодействии слабозаряженных пластин:

$$U_{от} = 2\varepsilon \varepsilon_0 k \varphi_0 \delta^2 e^{-kh} \quad (131)$$

В случае взаимодействия сильнозаряженных пластин:

$$U_{от} = \frac{64c_0 RT}{k} \gamma^2 e^{-kh} \quad (132)$$

Уравнение для расчета энергии электростатического отталкивания двух сферических частиц одинакового радиуса в случае слабозаряженных частиц имеет вид:

$$U = 2\pi r \varepsilon \varepsilon_0 k \varphi_0 \delta^2 e^{-kh} \quad (133)$$

сильнозаряженных:

$$U = \frac{64cr_0 RT}{k^2} \gamma^2 e^{-kh} \quad (134)$$

Следует отметить, что точного уравнения для расчета энергии электростатического взаимодействия двух сферических частиц, пригодного для любых условий, не существует.

Как мы уже поняли, при сближении двух поверхностей с ДЭС на расстоянии $h < 2\delta$ перекрывание диффузных слоев противоионов, сопровождается возникновением отталкивания одноименных зарядов. После сложения вкладов потенциальных энергий получаем окончательное уравнение для потенциальной энергии взаимодействия: для слабозаряженных пластинчатых частиц:

$$U(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0 k\varphi_\delta^2 e^{-kh} - \frac{A^*}{12\pi h^2} \quad (135)$$

для сферических слабозаряженных частиц

$$U(h) = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r\varphi_\delta^2 \ln(1 + \exp(-kh)) - \frac{A^*r}{12h} \quad (136)$$

В золях содержащих частицы размером менее 100 нм, глубина второго минимума на графике взаимодействий менее kT , характеризующей кинетическую энергию частиц. Это равносильно его отсутствию. Второй минимум, как правило, находится на расстоянии десятков нанометров от межфазной поверхности.

При достаточной большой абсолютной величине потенциала на средних расстояниях может преобладать энергия электростатического отталкивания и тогда на потенциальной кривой появляется потенциальный барьер.

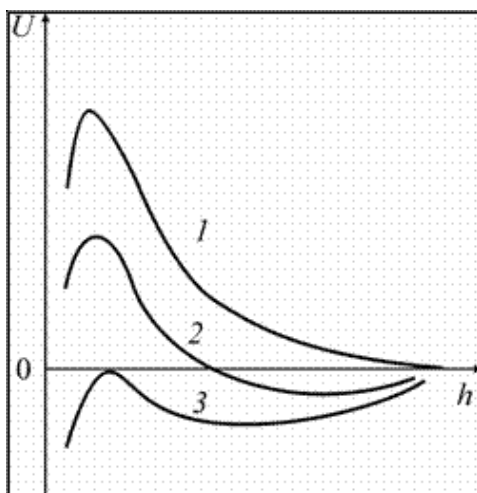


Рис. 52. Зависимость потенциальной энергии золя от расстояния между частицами

Управлять агрегативной устойчивостью лиофобных дисперсных систем с электростатическим фактором устойчивости можно в основном за счет изменения трех параметров дисперсной системы – потенциала диффузного слоя φ , толщины диффузного слоя $\lambda = 1/k$, константа Гамакера A^*

Рассмотрим возможные состояния гидрофобной системы (рис. 52):

1 график - Такая кривая соответствует кинетически устойчивой дисперсной системе, в которой скорость коагуляции может быть пренебрежимо малой

2 график - Особенностью кривой 2 является наличие, как потенциального барьера, так и второго минимума. При небольшой величине потенциального барьера становится возможным постепенный переход частиц в первый минимум.

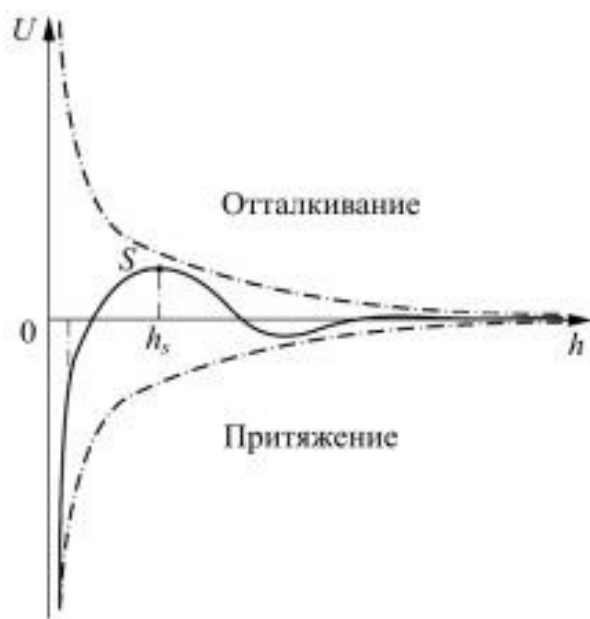


Рис. 53. Виды энергетических состояний систем

3 график - Если на всех расстояниях между частицами преобладает действие сил притяжения, то такая система будет агрегативно неустойчивой. В ней будет протекать быстрая коагуляция, при этом коагулирующие частицы будут попадать в первый минимум.

Как мы уже поняли, электростатическая составляющая расклинивающего давления связана с электростатическим отталкиванием диффузных слоев ионов, окружающих частицы дисперсной фазы. Толщина диффузного слоя δ зависит от концентрации электролита c_0 , заряда ионов z и температуры:

$$\delta \sim \sqrt{kTz^2c_0} \quad (137)$$

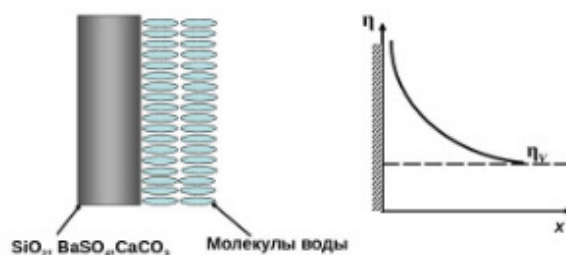


Рис. 54. Изменение вязкости системы под воздействием структурных эффектов

Структурная составляющая расклинивающего давления связана с образованием на гидрофильных поверхностях структурированных слоев воды. Структура воды в таких тонких пристенных слоях отличается от структуры воды в объеме. Структурированность пристенных слоев воды создает дополнительное сопротивление для

сближения частиц и препятствует коагуляции (рис. 54). С ней в значительной степени связаны и иные свойства таких водных пленок – повышенная вязкость и пониженная температура замерзания, играющих большую роль в физических свойствах почв.

Структурно- механический барьер

Структурно - механический барьер создается при адсорбции молекул ПАВ, как правило, высокомолекулярных, которые способны к образованию структурированного слоя на межфазной границе (рис.55). К таким веществам относятся глюкозиды, белки, производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза) и другие, так называемые защитные коллоиды – высокомолекулярные вещества со сложным строением молекул, которые имеют участки меньшей и большей гидрофильности в пределах одной молекулы.

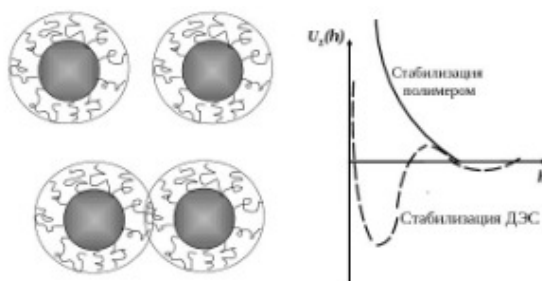


Рис. 55. Эффект стабилизации структурно-механическим барьером

Данная стабилизация происходит за счет следующих эффектов:

- 1) Наличия повышенной вязкости и механической прочности межфазных адсорбционных слоев стабилизатора – их способность сопротивляться деформации и разрушению, в сочетании с достаточной подвижностью, обеспечивающей залечивание случайно возникающих дефектов слоя. Для систем с твердыми частицами условием эффективной стабилизации может быть также достаточно высокая прочность закрепления молекул стабилизатора на поверхности частиц, т.е. большая энергия взаимодействия этих молекул с твердой поверхностью (в этих условиях менее существенным становится требование к собственной прочности слоя, обуславливаемой взаимодействием его молекул между собой).
- 2) Лиюфильности наружной части межфазного или адсорбционного слоя, т.е. его родственность дисперсионной среде, обеспечивающая "плавность" перехода от дисперсной фазы к дисперсионной среде.

Основные закономерности электролитной коагуляции:

- Если ставится задача синтеза агрегативно устойчивой дисперсной системы, то ведется поиск и выбор наилучшего варианта стабилизации за счет лиофилизации (гидрофилизации) межфазной поверхности (снижения межфазного натяжения) и увеличения потенциального барьера.
- При решении обратной задачи, то есть при дестабилизации дисперсной системы (например, при очистке сточных вод), наоборот, нужна лиофобизация (гидрофобизация) межфазной поверхности и снижение потенциального барьера. Высота потенциального барьера определяет величину константы скорости медленной коагуляции, а значит и скорость коагуляции при данной температуре. Повышение температуры тоже вызывает рост скорости коагуляции, но использовать этот фактор не всегда возможно, а чаще просто экономически не выгодно.

По механизму коагулирующего действия электролиты делят на индифферентные и неиндифферентные. К числу неиндифферентных относятся электролиты, ионы которых, одинаковые по знаку заряда с противоионами ДЭС дисперсной системы, способны адсорбироваться в слое Гельмгольца, нейтрализуя заряд потенциалопределяющих ионов. Это ведет к снижению абсолютного значения φ_0 , падения величины ΔE и росту скорости коагуляции. Коагуляцию, вызываемую добавками неиндифферентных электролитов, называют нейтрализационной.

Введение индифферентных электролитов на величину φ_0 влияет слабо в виду плохой адсорбции их ионов в слое Гельмгольца, но они уменьшают величину λ (сжимают диффузный слой) за счет увеличения ионной силы дисперсионной среды. При падении величины λ растет значение $k = 1/\lambda$, уменьшается U и ΔE , а скорость коагуляции растет. К числу индифферентных относятся электролиты, содержащие простые однозарядные ионы, типа NaCl и др. Коагуляция, вызванная добавками индифферентного электролита называется концентрационной.

Скорость коагуляции

Пусть в исходном состоянии золь агрегативно устойчив (кинетически) из-за наличия достаточно высокого потенциального барьера ΔE , обусловленного электростатической энергией отталкивания, которая обязана присутствию на поверхности частиц золь двойного электрического слоя. По мере добавления индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части ДЭС, что ведет к падению энергии отталкивания и величины ΔE (рис.56).

Медленная коагуляция (I) реализуется вплоть до исчезновения потенциального барьера ΔE , после чего начинается быстрая коагуляция (II), при которой каждое столкновение частиц ведет к их сливанию.

При $\varphi_0^2/k \leq B$, (где B – расчетный параметр системы) потенциальный барьер отсутствует, что соответствует условиям протекания быстрой коагуляции. Условию $\varphi_0^2/k > B$ соответствует наличие потенциального барьера, и он будет тем больше, чем больше это отношение.

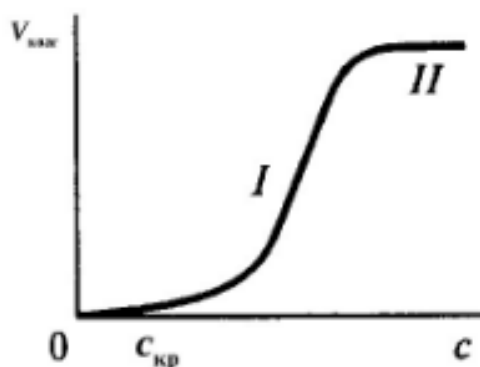


Рис. 56. Скорость коагуляции частиц

Данное соотношение было установлено эмпирически Эйлерсом и Корфом (правило Эйлера-Корфа), а позже теоретически обосновано теорией ДЛФО.

В соответствии с законом Дерягина пороги быстрой коагуляции в присутствии одно-, двух-, и трехзарядных противоионов соотносятся как $1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}$, то есть эффективность электролита - коагулянта резко возрастает с повышением заряда иона, имеющего одинаковый знак заряда с противоионом ДЭС.

Но, при выборе дозы коагулянта практически всегда необходима оптимизация условий проведения процесса.

Лекция 9. Эмульсии

Эмульсия — дисперсная система, состоящая из микроскопических **капель** жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде).

Эмульсии могут быть образованы двумя любыми несмешивающимися жидкостями; в большинстве случаев одной из фаз эмульсий является вода, а другой — вещество, состоящее из слабополярных молекул (например, жидкие углеводороды, жиры). Одна из первых изученных эмульсий — молоко. В нём капли молочного жира распределены в водной среде.

Тип эмульсии зависит от состава и соотношения её жидких фаз, от количества и химической природы эмульгатора, от способа эмульгирования и некоторых других факторов. Выделяют:

- Прямые эмульсии, с **каплями** неполярной жидкости в полярной среде (типа «масло в воде»)
- Обратные эмульсии, или инвертные (типа «вода в масле»)

По способу эмульсии разделяются на лиофильные и лиофобные:

- Леофильные эмульсии образуются самопроизвольно и термодинамически **устойчивы**. К ним относятся т.н. критические эмульсии, образующиеся вблизи критической температуры смешения двух жидких фаз, а **также** некоторые смазочно-охлаждающие жидкости.
- Леофобные эмульсии возникают при механическом, акустическом или электрическом эмульгировании (диспергировании), а также вследствие конденсационного образования капель дисперсной фазы в перенасыщенных растворах или расплавах. Они термодинамически неустойчивы и длительно существуют лишь в присутствии эмульгаторов — веществ, облегчающих диспергирование и препятствующих коалесценции (слиянию).

Устойчивость эмульсий

Как мы уже поняли, коллоидные системы, обладающие термодинамической устойчивостью, называются лиофильными. Они образуются при самопроизвольном диспергировании макрофаз. Рассмотрим условия, при которых происходит самопроизвольное диспергирование, то есть образование лиофильной системы (критерий Ребиндера-Шукина).

В равновесии система должна иметь минимальную свободную энергию Гельмгольца. Свободная энергия, связанная с образованием новой поверхности равна $4\pi r_d^2 \sigma N_1$, где r_d - радиус **капель**, N_1 - число **капель**. Свободная энергия смешения определяется выражением

$$F_{mix} = -SdT = kT \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \right] \quad (138)$$

где N_2 - число молекул дисперсной среды. Так как для любых эмульсий справедливо неравенство $N_2 \gg N_1$, то полное изменение свободной энергии при диспергировании ($\ln(1+x) \approx x$, когда x - мало)

$$\Delta F = 4\pi r_d^2 \sigma N_1 + kT \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \right] \approx 4\pi r_d^2 \sigma N_1 - kT \Theta N_1 \quad (139)$$

где параметр $\Theta = \ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \approx 15 - 30$ - слабо изменяющаяся величина, которую можно считать постоянной.

Самопроизвольное эмульгирование будет происходить, если изменение свободной энергии будет отрицательным. По грубым оценкам, значения межфазной энергии для начала самопроизвольного эмульгирования должны быть меньше нескольких десятых мН/м.

Оптические свойства эмульсий

Рассеяние зависит от соотношения размеров частицы эмульсии и длины волны света в материале частицы. Рэлеевское рассеяние является частным случаем рассеяния Ми для случая, когда частица намного меньше длины волны. В этом случае внешняя электромагнитная волна поляризует частицу, возбуждая в ней переменный дипольный момент. Дипольный момент, колеблющийся в такт с частотой внешней волны, переизлучает свет с характерной для дипольного момента диаграммой направленности. В рассеянном белом свете преобладает голубой оттенок, а в нерассеянном — красный (рис 57). Например, этим объясняется голубой цвет неба, и красный цвет заката. Рэлеевское рассеяние можно описать соотношением $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$

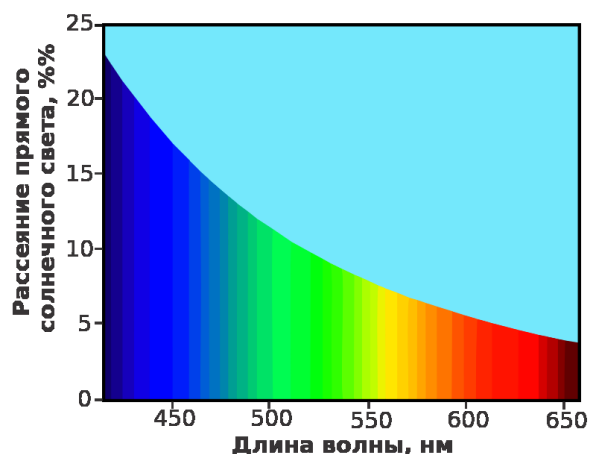


Рис. 57. Скорость коагуляции частиц

В случае близости размеров частицы к длине волны света диаграмма направленности рассеяния становится сложной (рис.58). Проявляется интерференция волн,

отражённых от различных участков поверхности частицы. Интенсивность рассеянного под определенным углом света зависит от того, сколько раз волна укладывается на диаметре частицы, поэтому она сильно зависит от размеров частицы. Когда в размеры частицы укладывается несколько длин волны, чередование максимумов и минимумов в диаграмме направленности становится настолько частым, что при падении белого света на, например, коллоидный раствор, наблюдатель увидит белый рассеянный свет. В итоге вещество с большим количеством таких частиц становится непрозрачным. В этом причина белого цвета облаков на небе, белого цвета молока и т. д. Раствор коллоидных частиц может быть окрашен в том случае, когда вещество частиц избирательно поглощает свет в определенном спектральном диапазоне.

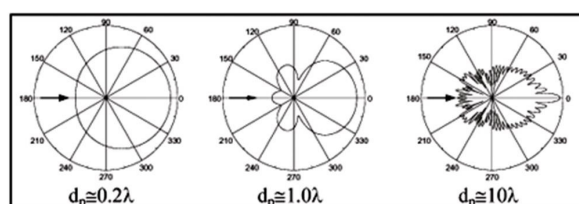


Рис. 58. Диаграммы Ми

Если же размеры сферы намного больше длины волны света, то поверхность сферы будет вести себя как плоская поверхность. Происходит преломление и отражение света, которое описывается формулами Френеля

Макроэмульсии.

Лиюфобные эмульсии или макроэмульсии, можно образовать разными способами (химическими, диспергационными и т.д.) но их главной особенностью является их неустойчивость, их время жизни достаточно мало (часы, дни, месяцы), хотя известны метастабильные дисперсии, пол ученые Фарадеем в прошлом веке, которые до сих пор находятся в коллоидном состоянии.

Интересным для исследователя является, как именно система переходит в равновесное состояние. Данный процесс носит название Оствальдовское созревание — конденсация пересыщенной фазы вещества, наблюдаемое в жидких золях или твёрдых коллоидных растворах на поздних временах развития, когда закончен этап нуклеации, а рост крупных зёрен новой фазы (например, капель из пара) происходит за счёт более мелких (изотермическая перегонка) в условиях растворения капель без их слипания. Анализ скорости и интенсивности Оствальдовского созревания является источником данных о исследуемых веществах и системах. В лаборатории, для более быстрого исследование эффект ускоряется с помощью ультразвука, что позволяет уменьшить срок созревания с нескольких дней до нескольких минут.

Микроэмульсии

В процессе самопроизвольного эмульгирования (лиофильная система) в системе вода (или раствор соли)/масло/поверхностно-активное вещество (обычно двух ти-

пов) может сформироваться своеобразная фаза, называемая микроэмульсией (рис. 59), в которой капельки воды имеют размер несколько нанометров. Это могут быть как капли масла, диспергированные в водной фазе, так и капли воды, диспергированные в масле. При этом предполагается, что микрокапельки могут быть свободными, объединены в агрегаты конечного размера или могут формировать непрерывную сетку, насквозь пронизывающую фазу микроэмульсии.

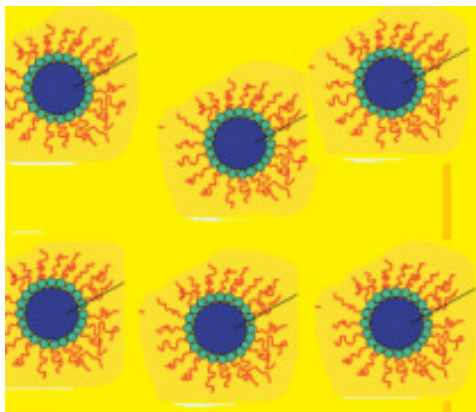


Рис. 59. Строение микроэмульсий

Микроэмульсии нельзя рассматривать как эмульсии с каплями очень маленького размера; микро и макроэмульсии имеют фундаментальные различия. В то время как макроэмульсии принципиально нестабильные дисперсные системы, в которых капли неминуемо будут коалесцировать, микроэмульсии термодинамически устойчивы и характеризуются интенсивной динамикой внутренней структуры.



Рис. 60. Бинепрерывная фаза микроэмульсии

Поскольку возникновение термодинамически стабильной фазы основано на принципах самоорганизации ПАВ, микроэмульсионные фазы во многом сходны с другими фазами ПАВ, например мицеллярными растворами и жидкокристаллическими фазами. Микроэмульсии могут образовываться в смесях индивидуального ПАВ,

масла и воды, но во многих случаях для их образования требуется введение второго поверхностно-активного вещества, так называемого ко-ПАВ, например спирта с гидрофобным радикалом среднего размера.

При определенных условиях микроэмульсионная фаза представляет собой так называемую бинепрерывную фазу, (рис. 60) в которой фаза воды или масла распределены по тонким каналам неправильной геометрии, разделенным слоем поверхностно-активного вещества.

Впервые классификация микроэмульсий была проведена Винзором, который выделил три основных состояния (рис.61). Это двухфазные системы, при которых микроэмульсия контактирует с органической (Винзор-I, WI) или водной (WII) фазами, и трехфазная система, в которой микроэмульсия контактирует как с органической, так и водной фазами (WIII). Возможно и состояние Винзор-IV.

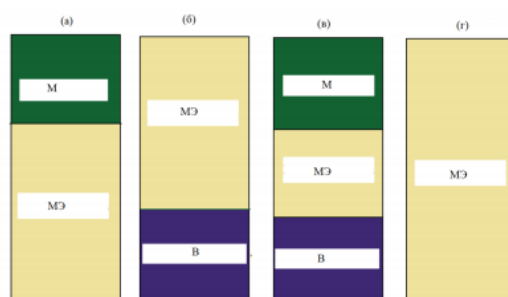


Рис. 61. Структура микроэмульсий по Винзору

Проследим изменение состояния системы при движении по горизонтальным линиям 1, 2 и 3 на модельной фазовой диаграмме (рис. 62). Когда концентрация поверхностно-активного вещества велика, то всю систему занимает микроэмульсионная фаза. При движении слева направо по линии 1 микроэмульсия капле масла в воде переходит в микроэмульсию капле воды в масле. Такой переход детектируется по резкому изменению проводимости системы (предполагается, что водная фаза является проводящей, а масляная нет). При этом на промежуточном этапе формируется бинепрерывная фаза, а резкое падение проводимости происходит после превращения бинепрерывной фазы в капельную.

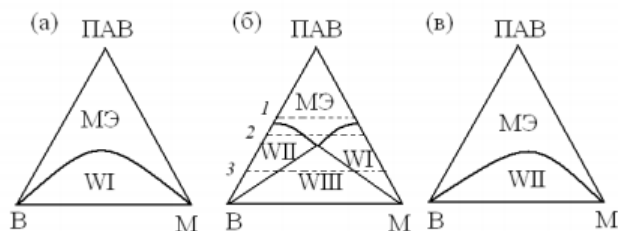


Рис. 62. Фазовые диаграммы классических микроэмульсий

При движении по линии 2 сначала образуется система Винзор-II, которая переходит с ростом содержания масла в однородную микроэмульсионную, представ-

ляющую дисперсию капель масла в водной среде. С ростом концентрации масла здесь также через образование бинепрерывной фазы идет переход к дисперсии капель воды в масле. Дальнейшее повышение содержания масла приводит к расслоению системы на микроэмульсионную и масляную фазу с формированием системы Винзор-I. Наконец, при движении по линии 3 последовательно реализуются состояния, отвечающие системам Винзор-II, Винзор-III, Винзор-I.

Необязательно изменять соотношение веществ для того чтобы поменять тип микроэмульсии. Например, в случае неионогенных ПАВ переход I \rightarrow III \rightarrow II происходит при повышении температуры, а в случае ионогенных ПАВ, такой переход можно вызвать увеличением концентрации электролита (рис. 63).

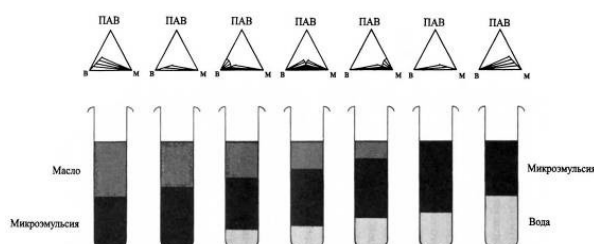


Рис. 63. Изменение строения микроэмульсии от температуры (повышение температуры слева направо)

Рассмотрим данный процесс на примере повышения температуры в системе по фазовой диаграмме (рис. 64).

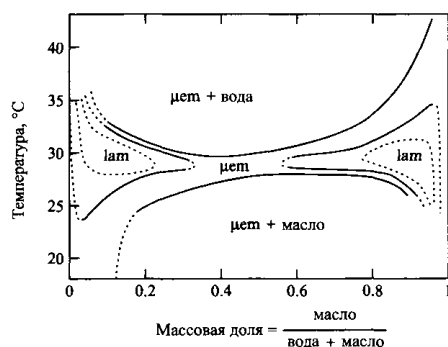


Рис. 64. Фазовая диаграмма устойчивости микроэмульсий от температуры

Как видно, стабильная фаза изотропного раствора образует узкий канал, который связывает фазу раствора ПАВ в воде, устойчивую при низких температурах, и фазу раствора ПАВ в масле, устойчивую при повышенных температурах. На этой диаграмме видна ограниченная область существования микроэмульсионной фазы, что типично для систем с неионогенными ПАВ. При более высоких температурах сильно увеличивается растворимость ПАВ в масле, что приводит к их отделению водной фазы. При более низких температурах ПАВ оказывается слишком гидрофильным, и это приводит к отделению масляной фазы. Из диаграммы также сле-

дует, что при промежуточных температурах образуется ламелярная фаза, как при высокой, так и при низкой массовой доле масла.

Принцип подбора эмульгатора

Главным принципом подбора эмульгатора является равенство ГЛБ для исходной смеси и для ПАВ. Так как сложно попасть в нужное значение ГЛБ, часто используется соПАВ, для более точной сходимости. Рассмотрим на практическом примере:

Эмульгирование смеси 20% парафинового масла (ГЛБ=10) и 80% ароматического минерального масла (ГЛБ=13) в воде. ГЛБ масла = $10 \cdot 0,2 + 13 \cdot 0,8 = 12,4$

Используя смесь ПАВ $C_{12}E_{24}$ (ГЛБ = 17) и $C_{16}E_2$ (ГЛБ = 3,5) в соотношении 60:40 мы получаем ГЛБ = $17 \cdot 0,6 + 3,5 \cdot 0,4 = 12,3$. Данная смесь очень хорошо будет солюбилизовать (связывать) масло, и будет получена устойчивая эмульсия. Если не использовать соПАВ, то значение ГЛБ=17, и солюбилизация произойдет частично, стабилизация не произойдет.

Лекция 10. Реология

Определение реологии. Реология как наука

Реология – наука о деформациях и текучести сплошных сред, обладающие упругими, пластическими и вязкими свойствами в различных сочетаниях. Реология сегодня – междисциплинарная наука, необходимая во многих областях. Реология жидких и твердых систем описывается законами физики и механики и используется в основном в химии и различных разделах инженерии.

Согласно реологическим представлениям можно выделить следующие типы веществ:

- Менее вязкие системы – обычные (идеальные жидкости). Примерами таких жидкостей является вода, масло глицерин и т.д.
- вязкоупругие системы – данные системы более вязкие, чем жидкости, но все еще подчиняются законам Ньютона для жидкостей, такие системы являются изотропными. Примерами таких систем являются клеи и шампуни. Данные системы подаются анализу на ротационном вязкозиметре.
- вязкоупругие тела – различные пасты, пены, резина.
- наиболее вязкими системы – классические твердые тела, к которым относятся, например металлические конструкты.

Последние два вида систем описываются уже не Ньютоновскими соотношениями, а законом Гука, и исследовать их возможно уже только на осциллографическом вязкозиметре.

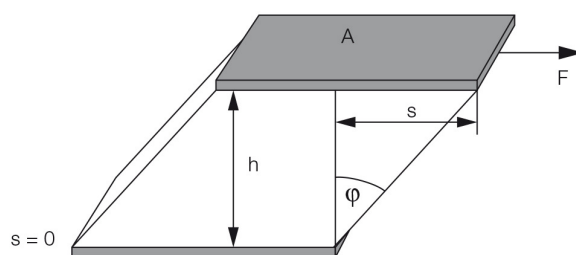


Рис. 65. Модель расчета характеристик вязкости системы

Упругие тела

Рассмотрим следующую систему (рис.65). Возьмем параллелепипед и приложим напряжения сдвига $\tau = \frac{F}{A}$, где F – сила, приложенная к верхней границе, A – площадь верхней грани. Введем коэффициент деформации $\gamma = \frac{s}{h}$. Тогда согласно расчетам, проведенным Робертом Гуком, отношение величины приложенного сдвига к коэффициенту деформации равна модулю сдвига (модулю Гука) $G = \frac{\tau}{\gamma}$. Размерность $[G] = \text{Па}$. Данная характеристика индивидуальная и постоянна для каждого вещества.

Для упругих материалов, которые возможно растягивать существует похожая характеристика называемый модулем Юнга E и равная $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$, где σ – приложенное растягивающее напряжение, ε – коэффициент удлинения. Модуль Юнга можно связать с модулем Гука через коэффициент Пуассона: $E = 2G(1 + \mu)$. При μ лежащем в интервале от 0 до 1 получаем $2G < E < 3G$.

Возьмем жесткий образец, и сделаем из него лопатку (рис . 66). Будем прикладывать к образцу силу, и следить за его удлинением. В начальной области график линейный, и мы можем сделать вывод, что данный промежуток соответствует Гуковской области. На данной прямой деформация обратима, мы можем подниматься и опускаться в пределах данной линии, при этом модуль Юнга изменяться, не будет.



Рис. 66. Исследование характеристик упругости жестких объектов

Далее, выйдя за границы линейности, уже начинаются необратимые процессы пластической деформации. В данной области возможно продеформировать объект на несколько процентов, и при приложении критического напряжения объект разорвется. Параметр μ можно найти через соотношение Пуассона $\mu = \frac{\Delta d}{d_0} \frac{l_0}{\Delta l}$, где l – длина объекта, d – ширина объекта.

Исходя из графика поведения различных тел, их можно разделить на следующие классы (рис. 67):

- 1) Тела, график, деформации которых линейный и обратимый, при приложении критического напряжения происходит "хрупкое" разрушение. Такие тела

называются упругими.

- 2) Тела которые возможно линейно деформировать до какого то предела, после возможна деформация на несколько процентов, и далее разрыв.
- 3) Тела которые возможно линейно и обратимо деформировать в большом интервале прикладываемого напряжения без разрыва. Такие тела называются резиноподобными.

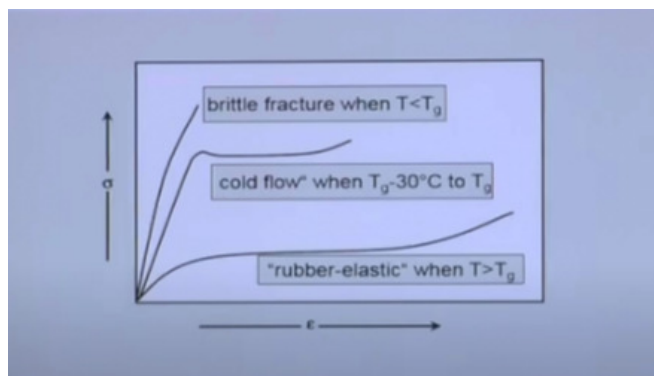


Рис. 67. Поведение различных классов тел при деформации

Скорость деформации – частная производная деформации по времени $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$.
Расписав выражение получаем :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\frac{ds}{dh}}{\frac{dt}{dh}} = \frac{ds}{dt * dh} = \frac{\frac{ds}{dt}}{dh} = \frac{dv}{dh} \quad (140)$$

или скорость деформации есть градиент скорости сдвига.

Релаксация – процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное. Релаксация характерна для упругих систем (например, возврат сжатой пружины в исходное состояние). Любой процесс релаксации описывается уравнением $-\frac{dx}{dt} = kx$. Решив дифференциальное уравнение, получаем

$$x = x_0 e^{-kt} = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (141)$$

где $k = 1/\tau$, x степень отклонения параметра от равновесного состояния, x_0 – начальное отклонение параметра системы от равновесного, t – время, τ – время релаксации. Время релаксации – время, за которое степень отклонения какого либо параметра от равновесного уменьшится в e раз. По времени релаксации можно судить об упругости материала.

В упругих телах существует релаксация напряжения – при мгновенной деформации тела напряжением σ_0 со временем происходит снятие напряжения согласно зависимости $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$

При $t \rightarrow 0$ $\sigma \rightarrow \sigma_0$ осуществляется обратимая деформация, то есть каучук – упругое (гуковское) тело (клубки развернуты, флуктуационные узлы напряжены).



Рис. 68. График релаксации напряжения

При $t \rightarrow \infty$ $\sigma \rightarrow 0$ осуществляется необратимая деформация (течение) - каучук – вязкая жидкость; (клубки свёрнуты, флуктуационные узлы ненапряжены). Время релаксации уменьшается с ростом температуры $\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{RT}}$

Рассмотрим ползучесть систем (рис. 69) – к образцу прикладывают постоянное напряжение $\sigma = const$. Снимают временную зависимость $\varepsilon = \varepsilon(t)$.



Рис. 69. График ползучести

Получают кривые 2 и 3 релаксации деформации. В момент времени t_1 и t_2 напряжение мгновенно сбрасывают до нуля. При этом если в точке времени t_1 эластичность возвращается к стандартному состоянию, то при сбрасывании напряжения в точке t_2 тело не полностью возвращается в изначальное состояние, а существует $\varepsilon_{необр}$. Получаем что $\varepsilon = \varepsilon_{обр} + \varepsilon_{необр}$. Ползучесть является нежелательной для материалов, в особенности каучуков. Для предотвращения ползучести каучуки вулканизируют (сшивают).

Вязкоупругость

Вязкоупругость (упруговязкость) – способность тела одновременно проявлять как свойства жидкости (течение), так и твердого тела (Гуковская деформация). Полимеры – вязкоупругие тела.

Рассмотрим растяжения – сокращения вязкоупругого тела при постоянной скорости нагрузки (разгрузки) (рис. 70) Как мы видим, возможны самые различные

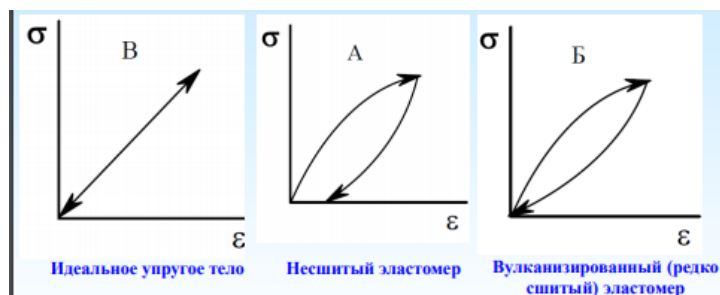


Рис. 70. Диаграммы растяжения – сжатия

варианты: идеальная деформация, с возвратом объекта к исходным размерам, гистерезисная деформация без возврата в исходное состояние, и случай гистерезисной деформации с возвратом тела к исходным размерам.

Гистерезис (от греческого hysteresis – отставание, опаздывание) – в данном случае неоднозначная зависимость величины деформации тела (физическая величина, характеризующая состояние тела) от напряжения (внешних условий). Петля гистерезиса – площадь между кривыми нагрузка - разгрузка. Наличие петли гистерезиса – свидетельство вязкоупругости деформируемого тела (рис. 71)

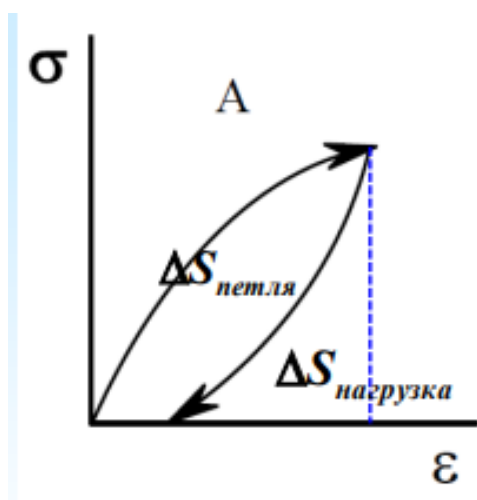


Рис. 71. Расчет коэффициента механических потерь

$$\chi = \frac{\Delta S_{\text{петля}}}{\Delta S_{\text{нагрузка}}} = \frac{\Delta A_{\text{петля}}}{\Delta A_{\text{нагрузка}}} \quad (142)$$

χ - коэффициент механических потерь – показывает, какая часть затраченной на деформацию работы необратимо рассеивается на трение. Механические потери возникают в результате поступательного перемещения сегментов в вязкой среде. В абсолютно упругом теле $\chi \rightarrow 0$, в среде с низкой вязкостью $\chi \rightarrow 0$.

Введем критерий Деборы для определения упругости тела $D = \frac{\tau}{t}$, где t – время действия силы; τ - время поступательного перемещения кинетической единицы (молекулы или сегмента), совпадает со временем релаксации. При $t \ll \tau$ получаем $D \rightarrow \infty$ и тело упругое $t \gg \tau$ $D \rightarrow 0$ – идеальная жидкость, $t \sim \tau$ $D \rightarrow 1$ – вязкоупругое тело. Данный эффект объясняет вязкоупругость (твердость) воды, при падении с большой высоты (при высоких скоростях).

Понижение введет к увеличению времени релаксации поступательного движения сегмента и $D \rightarrow \infty$. Увеличение частоты колебание системы приводит к уменьшению времени воздействия силы t и также $D \rightarrow \infty$. В обоих случаях полимер становится стеклообразным. Наоборот, увеличение температуры и уменьшение частоты приводит к тому что $D \rightarrow 0$. В обоих случаях полимер становится более высокоэластичным и более текучим. Рассмотрим модели поведения различных систем.

Основы реологии

Упругое поведение

Упругое поведение (рис. 72) характеризуется пропорциональностью напряжений и деформаций – линейной зависимостью между τ и γ

$$\tau = G\gamma \quad (143)$$

где, τ - напряжение сдвиг, G - модуль сдвига. Моделью данной системы является пружина. Полная механическая и термодинамическая энергия, запасаемая в еди-

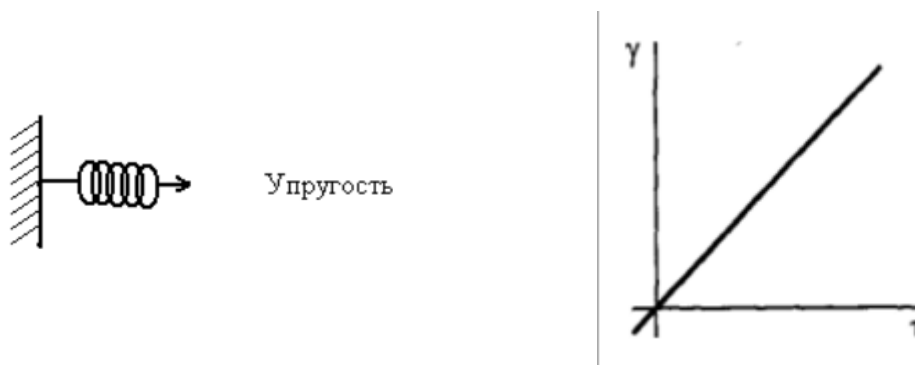


Рис. 72. Модель упругого поведения

нице объема тела такой системы:

$$W = \int_0^\gamma \tau(\gamma) d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G} \quad (144)$$

Характер взаимодействия в твердом теле определяет величину упругости и слабо зависит от температуры. Реальная упругая деформация проявляется до некоторого

предельного значения напряжения (предел прочности в хрупких телах и остаточная деформация в пластичных телах).

Вязкое поведение

Вязкое поведение (вязкое течение) характеризуется пропорциональностью напряжений и скоростей деформаций (рис. 73), т. е. линейной зависимостью между τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, и описывается законом Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (145)$$

где η - вязкость, Па*сек. За модель вязкого поведения можно принять поршень в жидкой среде. Скорость диссипации в единице объема (мощность):

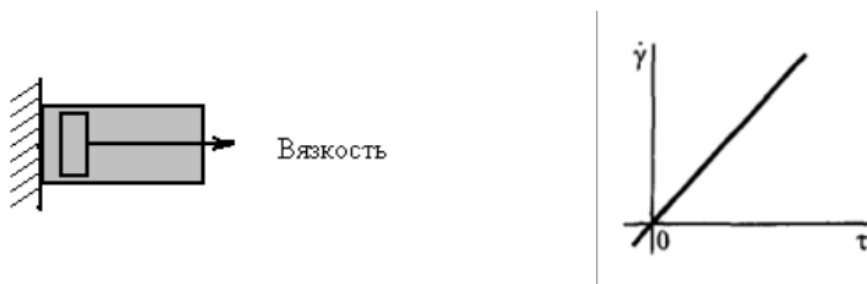


Рис. 73. Модель вязкого поведения

$$W_b = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (146)$$

Вязкость растет в ряду низкомолекулярных жидкостей с увеличением молекулярной массы, в ряду суспензий с объемом дисперсной фазы, и у полимеров пропорционально молекулярной массе в степени 3,5.

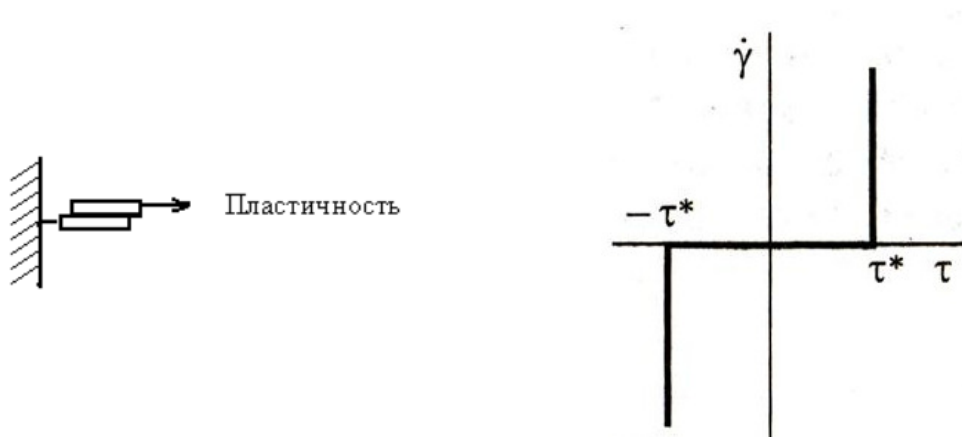


Рис. 74. Модель пластичного течения

Пластичность

Пластичность характеризуется нелинейным поведением параметров. Отсутствует пропорциональность между силовыми характеристиками и деформацией (рис. 74). Пластическое течение механически и термодинамически необратимо

$$W = r^* \dot{\gamma} \quad (147)$$

Природа пластичности – совокупность процессов разрыва и перестройки межатомных связей, протекающих с участием подвижных линейных дефектов. При достижении предельного напряжения сдвига или предела текучести τ^* наступает деформация с заданной скоростью. Примерами таких систем являются порошки, песок, снег, пасты, глины и т.д.

Модель Максвелла

Модель максвелла это деформация последовательно соединенных упругого и вязкого элементов (рис. 75). Деформация равна

$$\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta = \frac{\tau}{G} + \int_0^t \frac{\tau}{\eta} dt \quad (148)$$

а общая скорость деформации $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G + \dot{\gamma}_\eta$ и при начальных значениях $\tau_0 = G\gamma_0$ и также при $\gamma = const$ получаем:

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = 0 \quad (149)$$

Проинтегрировав это уравнение с начальными условиями получаем:

$$\tau = \tau_0 \exp(-t/t_p) \quad (150)$$

Такой постепенный спад во времени напряжений (релаксация) характерен для

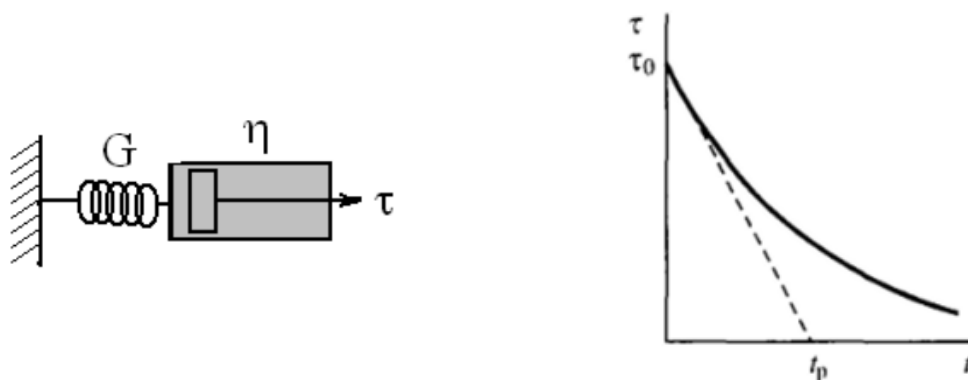


Рис. 75. Модель Максвелла

этой упруговязкой системы; при этом происходит диссипация на вязком элементе энергии, запасенной на упругом элементе, что делает поведение системы в таком режиме термодинамически и механически необратимым. Данной моделью описываются горные породы, течение ледников, прочность конструкционных материалов и конструкций (например колебания высоких зданий).

Модель Кельвина – Фойга

Модель Кельвина - Фойга – параллельное соединения упругого элемента и элемента вязкого течения (рис. 76).

$$\tau = \tau_0 + \tau_\eta \quad (151)$$

Интенсивный режим деформирования – приложение постоянного напряжения сдвига $\tau = \tau_0 = \text{const}$. Общая деформация развивается во времени со скоростью :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_\eta}{\eta} = \frac{\tau_0 - \tau_G}{\eta} = \frac{\tau_0 - G\gamma}{\eta} \quad (152)$$

интегрирование этого уравнения дает зависимость

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G}(1 - e^{-t/t_p}) \quad (153)$$

где $\gamma_{\max} = \frac{\tau_0}{G}$ Данная модель описывает затухание механических колебаний в резине.

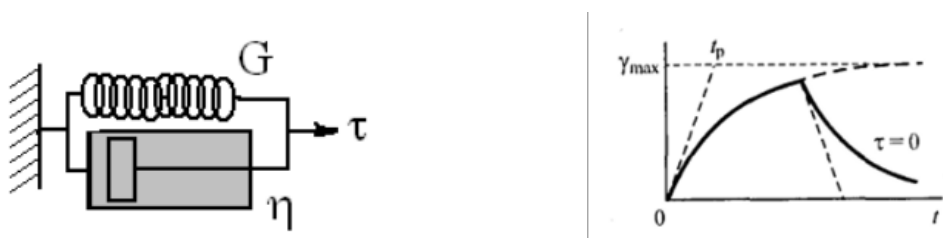


Рис. 76. Модель Кельвина - Фойга

Модель внутреннего напряжения.

Параллельное соединение модели пружины и пластичного течения (рис. 77). Деформация в данной системе появляется, если приложено напряжение превышает предел текучести τ^* и в теле возникает деформация $\gamma = \frac{\tau - \tau^*}{G}$. Энергия, накопленная в данной системе равна

$$W = \frac{\tau^{*2}}{2G} \quad (154)$$

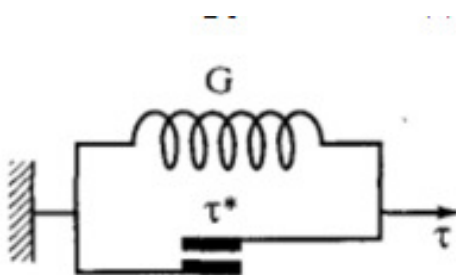


Рис. 77. Модель внутреннего напряжения

Модель Бингама

Два элемента модель вязкого течения и модель пластичного течения соединены параллельно (рис. 78) . Напряжение на элементах суммируется. Тогда скорость деформации определяется вязким элементом:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau - \tau^*}{\eta_B} \quad (155)$$

если $\tau < \tau^*$ деформации не происходит. Коэффициент Бинггама $\eta_B = dr/d\dot{\gamma} = ctg\varphi$, по другому дифференциальная вязкость (величина постоянная). $\eta_{eff} = r/\dot{\gamma} = ctg\alpha$ – переменная эффективная вязкость

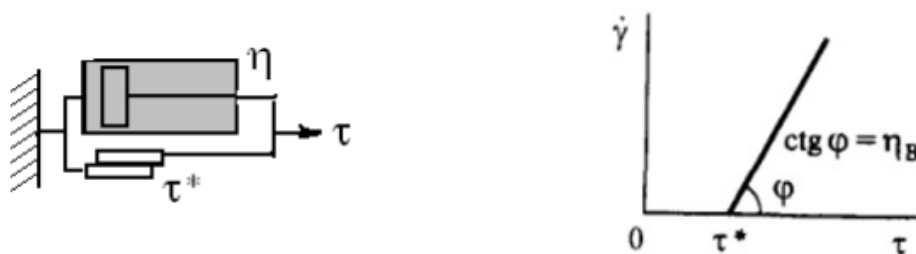


Рис. 78. Модель Бингама

Данная система описывает водные дисперсии глинистых минералов.

Реологические свойства дисперсных систем

Анализ огромного количества структур позволил П.А. Ребиндеру разделить все их многообразие на два основных класса, отличающихся по видам взаимодействия частиц дисперсной фазы. В соответствии с коагуляцией, в так называемых первичном и вторичном минимумах потенциальной кривой взаимодействия частиц, он предложил различать конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные структуры.

Конденсационно-кристаллизационное структурообразование, отвечающее коагуляции в первичной потенциальной яме, происходит путем непосредственного химического взаимодействия между частицами, их срастания и образования жесткой объемной структуры. Если частицы аморфны, то структуры принято называть конденсационными. Если кристаллические, то структуры кристаллизационные. Эти структуры придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Под коагуляционными структурами (хотя и конденсационно-кристаллизационные структуры тоже образуются в результате коагуляции) понимают структуры, соответствующие коагуляции во вторичном минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы. Механические свойства таких структур определяются не столько свойствами частиц, образующих структуру, сколько характером и особенностями межчастичных связей и прослоек среды. Высокая прочность обеспечивается одновременным уменьшением пресыщения и снижения внутренних напряжений. К таким системам относятся металлы, сплавы, керамика, бетон и т.п.

Для данных систем характерна способность восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения. Это явление получило название тиксотропии. Самопроизвольное восстановление коагуляционной структуры говорит о том, что при относительном минимуме свободной энергии она обладает наибольшей механической прочностью. Примерами таких систем являются сырье, промежуточные полупродукты (жидкообразные и твердые тела).

Также тела можно поделить на жидкообразные тела ($\tau^* = 0$) и твердообразные тела ($\tau^* > 0$). Жидкообразные в свою очередь делятся на:

- Ньютоновские жидкости – вязкость постоянная величина и не зависит от напряжения.
- Неньютоновская жидкость – течение не следует закону Ньютона и вязкость зависит от напряжения.

Если характеристики неньютоновской жидкости зависят от времени то такая система нестационарная, если же реологические свойства не меняются во времени, то такая система стационарна.

При рассмотрении жидких систем надо помнить, что если в системе имеются частицы и они анизометричны, то частицы будут ориентированы по потоку. Это позволяет определять модули упругости и напряжения сдвига не только для твердых тел, но и для жидкостей.

Рассмотрим график зависимости скорости деформации от приложенного напряжения для анизотропичной жидкоподобной системы (рис. 79).

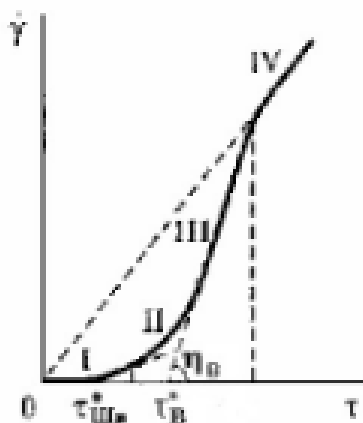


Рис. 79. Реологическая кривизна свободнодисперсной системы с анизотропическими частицами

где φ – объемная доля дисперсной среды, η – вязкость чистой дисперсионной среды. В разных точках графика зависимость подчиняется различным зависимостям. Опишем, что происходит в данной системе более подробно:

- 1) Участок I. Упругое последствие, связанное с взаимной ориентацией анизометричных частиц и высокие значения вязкости из-за перетекания дисперсионной среды в ячейках.
- 2) Участок II. Область медленного вязкопластического течения с неразрушенной структурой. Сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и восстановления коагуляционных контактов. Число контактов в среднем остается постоянным во времени. Характерны небольшие деформации в доли процентов.

- 3) Участок III Область быстрого вязкопластического течения (модель Бингама) относительно большое предельное натяжения сдвига τ_B Смещение равновесия в сторону разрушения контактов приводит к уменьшению вязкости.
- 4) Участок IV. Полностью разрушенная структура в условиях ламинарного течения со свойствами ньютоновской жидкости. Вязкость в такой системе повышена согласно уравнению Эйнштейна. С увеличением напряжения сдвига наблюдается отклонения от уравнения Ньютона, связанное с возникновением турбулентности.

Некоторые соотношения для описания реологических систем:

- Ньютоновская вязкость $\eta = \tau/\dot{\gamma} = d\tau/d\dot{\gamma}$
- Эффективная вязкость $\eta_{eff} = \tau/\dot{\gamma}$
- Дифференциальная вязкость $\eta_{dif} = d\tau/d\dot{\gamma}$
- Эйнштейновская вязкость $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi$

Лекция 11. Пены, аэрозоли, порошки.

Пены

Пены представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсной средой является жидкость, разделяющая их в виде пленок (рис. 80). Пена это лиофобная и связнодисперсная система, диаметр пузырьков газа в ней $d < 0.1$ м.

Если пена плоская, то вследствие того что натяжение пленок одинаково, силы их натяжения в плоскости уравниваются при одинаковых (120°) углах между пленками (1-е правило Плато); если пена объемная то в каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся 4 канала под углом $109^\circ 28'$ (2-е правило Плато). Форма пузырьков монодисперсных пен – пентагональный додекаэдр, полидисперсные пены - форма нарушается, устойчивость снижается.

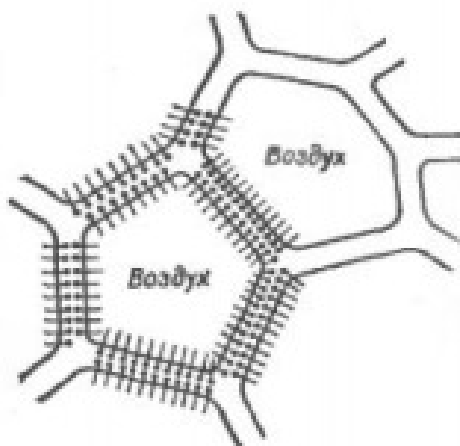


Рис. 80. Строение пены

Согласно П.А. Ринду, пена является пластинчато-диспергированной в жидкостью. Введем коэффициент кратности $\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{ж}} + V_{\text{г}}}{V_{\text{ж}}}$, который показывает, насколько пена является влажной. Если $\beta < 10$, то пена жидкая (влажная), если $10 < \beta < 100$, то полусухая, если $\beta > 100$, то пена сухая. Например, в строительстве и при производстве строительных материалов используют пены с кратностью $5 \div 10$, при стирке (в прачечных) – $10 \div 20$, для тушения пожаров необходимы пены с высокой кратностью $70 \div 90$. Известны пены, кратность которых достигает 1000.

Таблица 7. получение пен

Диспергационные методы:	Конденсационные методы:
Диспергирование газа в жидкости через аэратор, барботер или пеногенератор	Понижение давления пара над раствором или понижение температуры раствора (физическое вспенивание)
Взбивание мешалкой и т.п.	Проведение химической реакции, в ходе которой образуется газ (химическое вспенивание)
Эжектирование воздуха движущейся струей раствора (в пеногенераторах)	Микробиологические процессы
	Электрохимические процессы (электрофлотация)

Пены можно получать двумя способами: диспергационными методами и конденсационными методами (табл. 7).

К основным характеристикам пен относятся:

- кратность
- дисперсность (средний радиус пузырьков, максимальное расстояние между стенками, удельная поверхность)
- устойчивость во времени (время уменьшения объема пены наполовину)

Устойчивость пен бывает:

- кинетическая (седиментационная) – способность противостоять силе тяжести (не оседать, не уменьшать объем)
- агрегативная – способность сохранять неизменными размеры частиц ДФ (пузырьков) и их индивидуальность.

Для стабилизации пен используют специальные добавки - стабилизаторы. К ним относятся:

- 1) загустители (глицерин, этиленгликоль, метилцеллюлоза)
- 2) вещества, вызывающие образование в пленках жидкости коллоидных частиц: замедление обезвоживания пленок (коллоидные стабилизаторы – желатин, клей, крахмал, агар-агар)
- 3) вещества, полимеризующиеся в объеме пены (латексы)
- 4) вещества, образующие с пенообразователями нерастворимые в воде высокодисперсные осадки – бронирование пен (соли железа, меди, бария)
- 5) вещества, участвующие в построении адсорбционных слоев на границе раздела фаз «жидкость - газ» (жирные спирты, например, тетрадеканол)

Но в некоторых случаях необходимо разрушение пен: при производстве антибиотиков, бумаги, сахара, дрожжей, пива, томатного сока, при очистке сточных вод и т.д.). Разрушение пен возможно

- 1) механическое
- 2) термическое
- 3) химическое (пеногасители, антивспениватели – природные жиры и масла,
- 4) органические кислоты, спирты и т.д.)
- 5) акустическое (с помощью ультразвука)
- 6) электрическое

Системы с газообразной дисперсионной средой

Аэрозоли – ультрамикрогетерогенные (реже - микрогетерогенные) свободнодисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы (твердой или жидкой) распределены (взвешены) в газе.

Аэрозоли по агрегатному состоянию делятся на :

- Туман (Ж/Г)
- Дым, пыль (Т/Г)
- Смог ((Ж+Т)/Г)

По размеру (диаметру) частиц дисперсной фазы

- Пыль ($d > 10^{-5}$ м)
- Туман ($d = 10^{-5} \div 10^{-7}$ м)
- Дым ($d = 10^{-5} \div 10^{-9}$ м)

По способу получения (образования) аэрозоли бывают конденсационные и дисперсионные. Конденсационные методы получения аэрозолей:

- адиабатическое расширение газа (облака)
- смешение газов и паров, имеющих различные температуры (туман)
- охлаждение газовой смеси, содержащей пар
- газовые реакции с образованием нелетучих продуктов

Дисперсионные методы:

- измельчение (распыление) твердых (жидких) тел в газовой фазе

- перевод порошков во взвешенное состояние при действии воздушных потоков

Аэрозоли обладают следующими особенностями:

- Оптические: способность к поглощению (черный дым), отражению (белый дым), рассеянию (сизый дым).
- Поверхностные: высокоразвитая поверхность (интенсивные процессы адсорбции, горения и т.д.; гигроскопичность).
- Молекулярно-кинетические: движение частиц ДФ в аэрозолях происходит интенсивнее, чем в лиозолях. При $r > 10^{-6}$ м ($i_{sed} \gg i_{dif}$) быстрая седиментация частиц; $r > 10^{-8}$ м ($i_{sed} \ll i_{dif}$) интенсивная диффузия, вследствие чего происходит оседание частиц на стенках сосуда и слипание частиц друг с другом.
- Электрические: ДЭС нет; заряд на частицах возникает за счет неизбирательной адсорбции ионов и носит случайный характер, при этом во времени заряд частиц может изменяться как по величине, так и по знаку.

Разрушение аэрозолей возможно методом осаждения, к которому относятся: инерционное осаждение (циклоны), мокрое осаждение (пылеулавливатели, скрубберы, мокрые циклоны), электростатическое осаждение (пропускание аэрозоля между электродами, создающими поля высокого напряжения) и конденсационный метод пылеулавливания (коагуляция, седиментация, диффузия к стенкам сосуда и т.д.).

Порошки

Порошки – высококонцентрированные дисперсные системы типа Т/Г. Порошки различаются:

- По форме частиц: равноосные, волокнистые, плоские.
- По межчастичному взаимодействию: связнодисперсные, свободнодисперсные.
- По размерам частиц :песок ($10^{-5} < r < 10^{-3}$ м), пыль ($10^{-6} < r < 10^{-5}$ м), пудра ($r < 10^6$ м) .

К методам получения порошков относят высушивание суспензий, седиментация аэрозолей, измельчение макрообъектов, и конденсация истинного раствора.

Уменьшение радиуса частиц порошка (рост удельной поверхности) приводит к изменению его свойств, таких как:

- интенсификации процессов (растворение, хим. реакция и т.д.)
- усилению яркости окраски материалов.
- повышению качества (функциональных свойств) композиционных материалов.
- улучшению вкусовых качеств пищевых продуктов.

- увеличению (интенсификации) слеживаемости.
- уменьшению текучести (сыпучести).
- увеличению прилипаемости к стенкам.

Характерными свойствами порошков являются их способность к течению и распылению, флуидизация (псевдооживление) и гранулирование. Грубодисперсные порошки обладают более высокой текучестью, чем высокодисперсные.

Особенности распыляемости:

- гидрофобные порошки распыляются лучше гидрофильных (влажная атмосфера).
- твердые распыляются лучше мягких.
- монодисперсные распыляются лучше полидисперсных.

Псевдооживление – превращение под влиянием восходящего газового потока слоя порошка в систему, частицы которой находятся во взвешенном состоянии, напоминающем жидкость («псевдооживленный слой», «кипящий слой»). По мере роста скорости газа (v) толщина слоя порошка начинает возрастать; когда сила гидравлического сопротивления слоя восходящему потоку становится равной весу твердых частиц, слой приобретает текучесть и переходит в псевдооживленное состояние.

Линейная скорость роста оживающего агента, при которой порошок переходит в псевдооживленное состояние, называется скоростью начала псевдооживления или первой критической скоростью v_{k1} ($d < 10^{-3}$ м, $v_{k1} \sim d$; $d > 10^{-3}$ м, $v_{k1} \sim \sqrt{d}$). При дальнейшем возрастании скорости агента слой разрушается и начинается интенсивный вынос порошка из аппарата. v_{k2} – скорость уноса или вторая критическая скорость псевдооживления ($v_{k2} = 10 * v_{k1}$). Данная технология реализована в пневмотранспорте.

Гранулирование (грануляция) – формирование твердых частиц (гранул) определенной формы и размеров (процесс, обратный флуидизации и распылению). Существует три типа гранулирования:

- сухое гранулирование (обкатывание, окатывание)
- мокрое гранулирование (слеживание с образованием комочков-агрегатов, далее – уплотнение агломератов в слое материала)
- прессование

Слеживание порошков является распространенной технологической проблемой. Для предотвращения слеживания в производстве используют следующие технологии:

- гидрофобизация гидрофильных порошков, модификация их с помощью ПАВ
- введение водопоглощающих добавок (хлорид натрия + цеолит)
- гранулирование

- герметизация емкостей

Порошки широко используются в тушении пожаров. В основном порошки используемые в пожаротушении, должны выделять углекислый газ при нагревании, что позволяет эффективно тушить очаги возгорания.

Системы с твердой дисперсионной средой.

Твердые пены представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой является твердое тело; в отличие от жидких пен обладают прочностью и способны противостоять внешнему усилию. Кратность твердых пен определяется аналогично кратности жидких пен: $\beta = \frac{V_G + V_T}{V_T}$ Пенопласты – пены с изолированными ячейками. Поропласты – пены с сообщающимися ячейками. Поропласты проницаемы для воды и газов, имеют по сравнению с пенопластами худшие тепло- и электроизоляционные свойства; в то же время обладают высокой звуко- и виброизоляционной способностью.

В последнее время увеличивается исследование и применение твердых металлических пен. Чаще всего в качестве металла - пенообразователя используют алюминий, однако возможно использование и других металлов, таких как титан и тантал.

Металлическая пена отличается следующими свойствами:

- Обладает высокой пористостью
- Очень небольшая масса (75-95 процентов объема составляют ячейки)
- Высокая прочность на сжатие в сочетании с хорошими характеристиками поглощения энергии
- Относительно высокая эффективная теплопроводность
- Сопротивляемость к высоким давлениям, температурам, влаге и износу
- Низкое удельное сопротивление

Основные области применения таких пен:

- Автомобильная промышленность. Шумоподавление, снижение массы кузова, улучшение характеристик кузова в плане поглощения энергии
- Авиационно-космическая отрасль
- Судостроение
- Строительство
- Экспериментальное протезирование (костная ткань встраивается в поры, что позволяет со временем полностью восстановить функциональность сустава)

Есть два способа создания таких пен. Первый вариант называется соленая плесень: берется крупнозернистая соль, заливается в форму, система нагревается и подвергается давлению. Расплавленный металл заливается в форму и заполняет пространство между зернами соли, и последним этапом заготовку погружают в воду, растворяя соль и оставляя только механическую пену. Другой способ имеет название гипсовая форма: берется пенопласт с открытыми порами, пена заполняется растворимой штукатуркой, образуя пластиковые балки, после форма нагревается, при этом пластик расплавляется. Следующим шагом расплавленный металл вдавливаются в гипсовую форму различными методами. И последним шагом форму растворяют в воде. Кроме металлических пен, в последнее время широко исследуются *угольные пены* (рис. 81).

Углеродный вспененный материал на основе угля является конструкционным материалом, который является легким, огнестойким поглощающим удары и может быть теплоизоляционным и проводящим конструктом.

Структура таких пен представляет собой жесткие пористые материалы, состоящие из взаимосвязанной сети связок. Они могут иметь открытую клеточную структуру в которой поры связаны друг с другом, или закрытую структуру, в которой поры изолированы друг от друга.

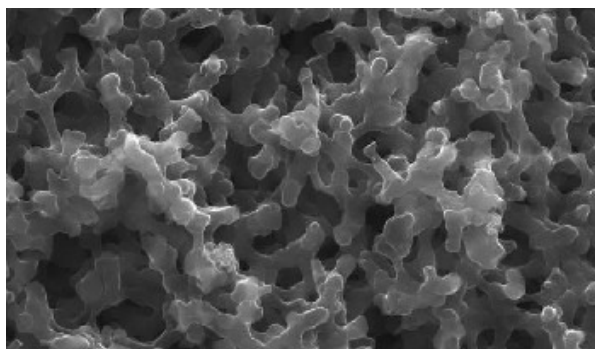


Рис. 81. Строение углеродных пен

Прекурсором для синтеза углеродных пен с аморфной структурой являются в основном термореактивные смолы, такие как полиуретан. Также возможно создание и стеклоуглеродных пен. Угольные пены получают вспениванием угольных суспензий, последующим нагреванием и добавлением смеси оксидов железа и цинка. Угольные пены являются перспективным материалом в электронике, в связи с широким интервалом изменения электропроводности.

Лекция 12. Коллоидные системы. Соннолюминесценция

Первое наблюдение и описание поведения газовых дисперсий было проведено еще Леонардо-Да-Винчи. Он заметил, что пузырьки воздуха в воде с радиусом, больше некоторого значения поднимаются не прямо, а по спирали.

Одним из интереснейших явлений при рассмотрении газовых дисперсий является соннолюминесценция: открытое в начале 20 века явление образование пузырей и их последующее схлопывание в водной среде под воздействием мощной ультразвуковой волны. При этом выделяется большое количество энергии в виде света и тепла. Рассмотрим механизм данного процесса.

На первой стадии наблюдения волна находится в фазе разрежения, вследствие чего происходит локальное понижение давления, что ведет к образованию пузырька водяного пара. Пузырь растет вплоть до наступления фазы сжатия, во время которой давление резко повышается, что в свою очередь ведет к очень быстрому схлопыванию пузырька и выделению энергии (рис. 82).

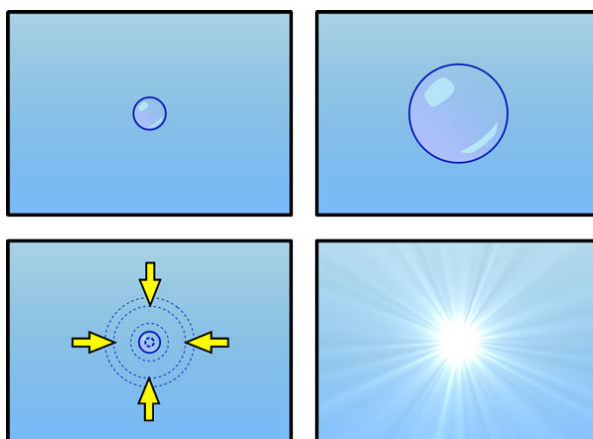


Рис. 82. Соннолюминесценция

Примечательным является тот факт, что температуры пузырьков доходят до значений $10^5 K$, что может найти применение во многих сферах производства и науки, в частности в проведении локальных химических превращений (резкое повышение температуры в очень малом объеме позволяет проводить реакции в условиях, недоступных другими способами).

Кавитация

В большей части случаев кавитация (образование пузырей в жидкой фазе) возможно, видеть в различных областях науки и жизни: в поведении у раков-щелкунов,

при использовании струной печати в ультразвуковой диагностике, в некоторых технологиях доставки лекарств, и нанофлюидике.

Кавитация так же происходит в процессе вращения гребных винтов. Высокая

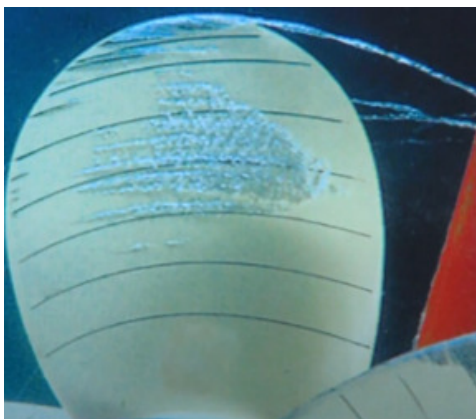


Рис. 83. Кавитация на гребном винте

энергия образующихся пузырьков, разрушает материал винтов, что является проблемой, при эксплуатации водного транспорта (рис.83).

Кавитация происходит при струйной печати. Перепад давления на сопле и быстрая скорость подачи являются инициаторами образования пузырьков, которые могут забить капилляр и вывести конструкцию из строя.

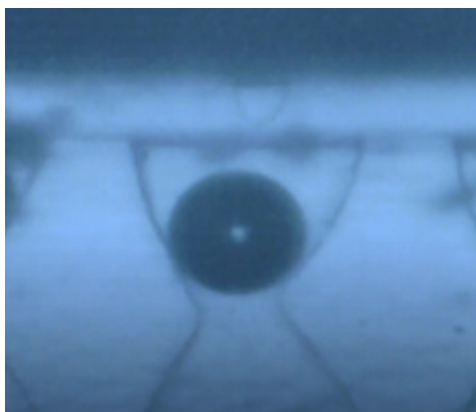


Рис. 84. Газовый пузырь, образовавшийся в сопле принтера

Данное явление является причиной достаточно частого выхода из строя струйных принтеров и постепенного перехода от них к принтерам лазерного типа (рис. 84).

Пузырьки, образующиеся в жидких средах, являются высокоэнергетическими объектами. Например, их энергии достаточно, чтобы прожигать металл, что позволяет технологически создавать сито с отверстиями очень маленьких размеров.

При анализе поведения пузырьков мы можем видеть различие в поведении в зависимости от их размеров. Например, если капли имеют размер порядка 400 микрон, то коагуляции не наблюдается, а при размере уже в 200 микрон они довольно активно объединяются в более крупные капли (рис. 86).

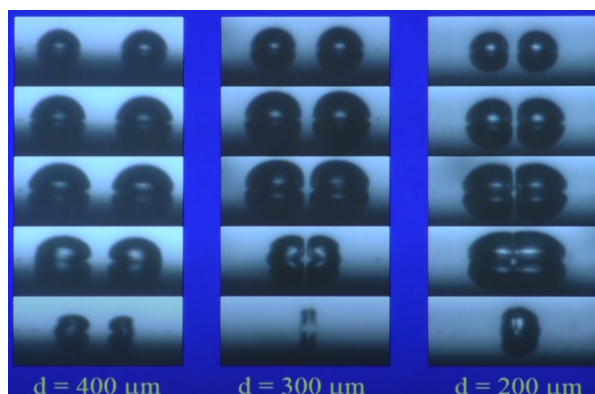


Рис. 85. Поведение пузырей при разных размерах

После многочисленного анализа данного процесса было выведено уравнения Рэллея-Плесета, описывающее поведение пузырьков в жидкости:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\eta}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{p_L R} + \frac{\Delta P(t)}{p_L} = 0 \quad (156)$$

Газовые пузырьки сверхмалых размеров являются перспективным явлением в нанотехнологии. С помощью них можно менять поверхность объектов, и кардинально менять поведение и поверхностные свойства частиц. Например, при пропускании пузырьков через среду (гелеобразную систему) поверхность геля модифицируется, становясь более гидрофобной. Этот эффект может найти применение при создании уникальных гидрофобных поверхностей с заданными свойствами (рис.87).

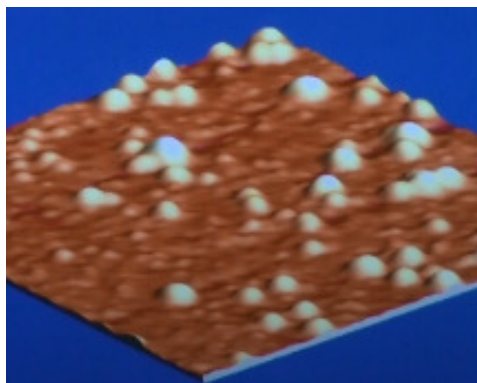


Рис. 86. Модификация поверхностей кавитацией

Технологии позволяют с помощью накачки энергии (например, лазером) создавать пузыри в любой точке среды. Были проведены наблюдения поведения пузыря рядом со стенкой резервуара. В начальный промежуток времени, образовавшийся пузырь растет, но после определенного размера он начинает взаимодействовать со стенкой, буквально расплющиваясь на ней, и выделяя всю накопленную энергию. Данный эффект в будущем возможно использовать в технологии прямой доставки лекарств в организм. С помощью ультразвука наводится пузырь который разру-

шает клеточную оболочку, образуя коллапс, что позволяет допировать лекарство прямо под кожу

Анализ поведения газов в жидкости уже привел к широкому практическому применению полученных данных в жизни. Например, взаимодействие газовых дисперсий с ультразвуком есть основа УЗИ, так как именно пузырьки мы видим как контраст (например они собираются при разрыве ткани при различных повреждениях) при исследовании, что позволяет диагностировать различные патологии внутренних органов.

В целом, данная область науки, мало изучена и имеет перспективы применения во многих областях.

Лекция 13.

Физико-химическая механика.

деформация твердых Адсорбция молекул внешней среды на поверхности твердого тела, управляющая его деформационными свойствами и облегчающая разрушение носит названия эффект Ребиндера.

В зависимости от природы твердого тела и среды, а также от условий ее воздействия рассматриваемые эффекты обратимого физико-химического (адсорбционного) влияния среды могут проявляться в различной степени и разных формах, а именно в понижении прочности и охрупчивании, или же в облегчении пластического деформирования твердого тела (адсорбционное пластифицирование). Возможность, форма и интенсивность протекания процессов адсорбционного воздействия среды на механические свойства твердых тел определяются рядом факторов, которые можно разделить на три группы:

- 1) Химическая природа среды и твердого тела, т.е. характер сил, действующий между молекулами (атомами) обеих фаз и особенно поверхности раздела этих фаз.
- 2) Реальная (дефектная) структура твердого тела, определяемая количеством и характером дефектов, включая размер зерен, наличие и размеры зародышевых микротрещин, и т.п.
- 3) Условия проведения деформирования и разрушения твердого тела, в том числе температура, вид и интенсивность напряженного состояния (т.е. способ приложения и величина внешних механических воздействий) количество и фазовое состояние среды, продолжительность контакта с твердым телом.

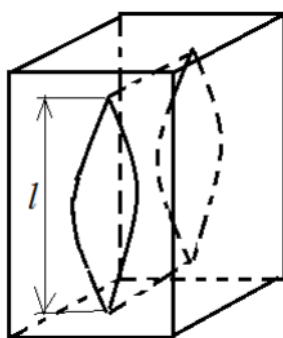


Рис. 87. Поведение трещины на пластине

Пусть в теле возникает сквозная трещина (надрез) длиной l (рис. 88), при этом в части объема тела происходит спад упругой деформации и соответственно умень-

шение плотности упругой энергии. Можно приближенно считать, что подобная релаксация напряжений происходит в области с размером порядка l , т. е. уменьшение запасенной в теле упругой энергии пропорционально квадрату размера трещины:

$$\Delta F_{\text{упр}} \sim -\frac{p^2 l^2}{2E} \quad (157)$$

Вместе с тем раскрытие трещины сопровождается увеличением поверхностной энергии вследствие образования новой поверхности раздела фаз с площадью, пропорциональной удвоенной длине трещины. Таким образом, зависимость изменения свободной энергии системы от размера трещины имеет вид (рис.89):

$$\Delta F \sim 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E} \quad (158)$$

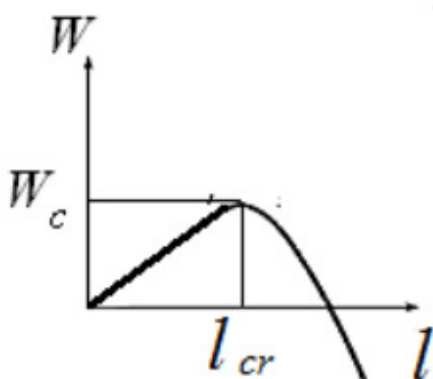


Рис. 88. Зависимость избыточной свободной энергии системы от длины трещины

Как видно, существует критическая длина трещины $l_c \sim \frac{\sigma E}{p^2}$. Трещины с размером, большим l_c , неустойчивы и самопроизвольно увеличивают свои размеры, что приводит к образованию макроскопической трещины и разрушению тела. Трещины с размером, меньшим критического, должны стремиться уменьшаться (залечиваться). Однако в реальных твердых телах из-за малой скорости диффузионных процессов, адсорбции примесей (например, кислорода в случае металлов), необратимых изменений формы стенок трещины вследствие пластических деформаций и т. д. такое залечивание микротрещин может наблюдаться лишь в исключительных условиях (например, при расщеплении слюды в высоком вакууме). Полученное выражение можно переписать в виде

$$P_0 \sim \left(\frac{\sigma E}{l}\right)^{1/2} \quad (159)$$

Согласно соотношению, полученному впервые А. Гриффитсом и названному его именем, реальная прочность P_0 твердого (упруго-хрупкого) тела, имеющего трещину с размером l , пропорциональна корню квадратному из величины поверхностной

энергии и обратно пропорциональна **кню** квадратному из длины трещины. С учетом выражения для теоретической прочности идеального твердого тела имеем:

$$P_{ид} \approx \frac{\sigma}{b} \approx E \approx \sqrt{\frac{\sigma E}{b}} \quad (160)$$

объединив оба уравнения получаем

$$\frac{P_0}{P_{ид}} \sim \left(\frac{b}{l}\right)^{1/2} \quad (161)$$

Таким образом, отношение реальной и идеальной прочностей твердого тела определяется соотношением между размером молекул (или межатомным расстоянием) b и размером дефекта.

Эффект Ребиндера

Рассмотрим схематически как именно добавка (адсорбционно-активная среда) уменьшает прочность связей в веществе. На краю микротрещины находятся атомы объекта В, которые образуют между собой связь, и именно энергии связи В-В мешает увеличению трещины. Молекулы А адсорбируются на границе раздела фаз, уменьшая энергию связи за счет встраивания на краю трещины, и способствуя ее продвижению по телу. В этом и заключается эффект Ребиндера.

На практике этот эффект например можно увидеть при эксперименте с пластиной цинка. При смачивании цинка каплей ртути, монокристалл разрушается при более малых значениях напряжения, чем в чистом виде (рис.90)

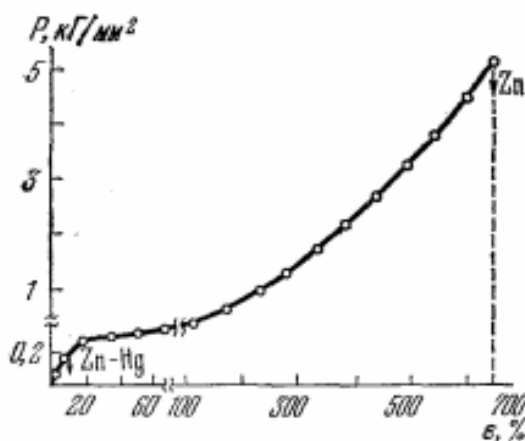


Рис. 89. Зависимость напряжения от деформации для монокристаллов чистого цинка и цинка с ртутным покрытием

Деформационная прочность металла сильно зависит от температуры.

Чем больше температура, тем меньше прочность металла (рис.91).

Для веществ с ковалентной типом связи прочность образцов с повышением температуры понижается только для образцов с тонкой пленкой добавки, а чистые материалы без пленки с температурой только увеличивают свою прочность

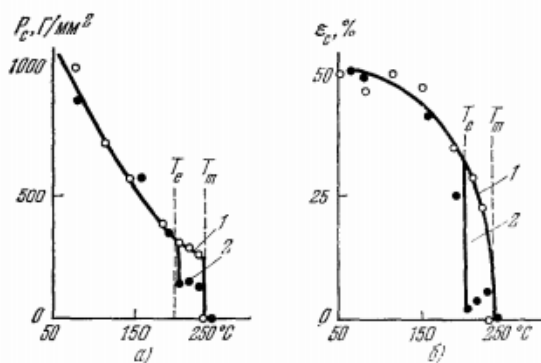


Рис. 90. Температурная зависимость прочности (а) и предельной деформации (б) при растяжении чистых и покрытых тонкой пленкой цинка поликристаллических образцов олова

Обширный материал о различных типах влияния среды на прочность, дают исследования прочности графита при контакте с жидкими металлами. Рассмотрим возможные варианты взаимодействий на его примере:

- 1) Олово, свинец, ~~и~~ и другие металлы не взаимодействующие с углеродом (и соответственно не смачивающие графит не влияют на прочность графита.
- 2) Железо, ванадий, молибден, вольфрам и другие металлы, образующие ~~кар~~ - ды и растворяющие углерод, приводят к уменьшению прочности материала.
- 3) В случаях очень энергичного карбидообразования, приводящего к формированию прочной карбидной пленки, не подверженной влиянию расплава, эта пленка оказывает защитное действие, и понижение прочности не наблюдается, например при контакте с расплавленным титаном.
- 4) И последний вариант, умеренное взаимодействие, проявляющееся в образовании непрочных карбидов в ограниченном интервале температур, приводит к резкому понижению прочности именно в этом температурном интервале. примером является контакт углерода с алюминием.

Полученные закономерности действуют для всех веществ. По отношению к ~~ионным~~ кристаллам родственными по химическому составу (характеру межатомных взаимодействий) средами, а значит лучше адсорбирующимися на поверхности трещины являются расплавы солей, растворы электролитов, дифильных ПАВ, и сама вода.

Как можно видеть из графика (рис.92), прочность вещества ионного строения уменьшается с увеличением полярности добавки. На образцах ионного типа хорошо видно согласование эксперимента с формулой Гриффитса.

Монокристаллы, например нафталин, сами по себе очень прочны, и выдерживают деформации вплоть до 120 % от начального значения. Но при добавлении бензола в систему, уже при деформации в 20 % происходит разрушение материала.

Рассмотрим значения поверхностного натяжения в зависимости от среды нахождения монокристалла. На воздухе, а ~~также~~ в воде – инертных средах – свободная

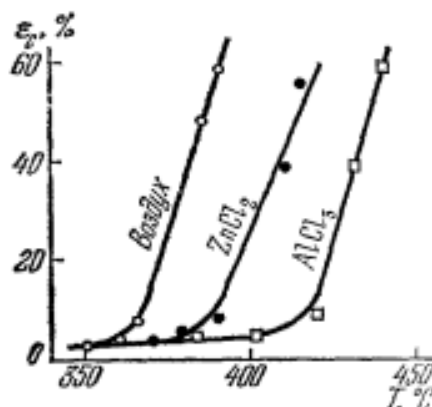


Рисунок 91. Зависимость предельного деформирования монокристаллов хлорида натрия на воздухе и при контакте с хлоридом цинка и алюминия

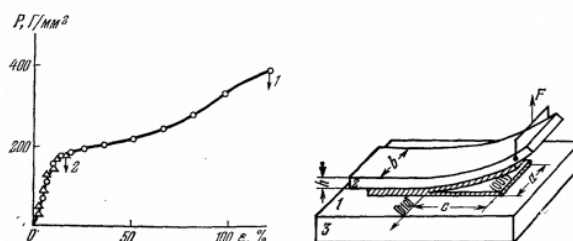


Рис. 92. Деформационные кривые монокристалла, и схема определения поверхностной энергии кристалла

поверхностная энергия оказалась одинаковой и наибольшей $\sigma = 0.06$ Дж/м². В самой родственной по химическому составу и строению (т.е. по характеру межмолекулярных взаимодействий жидкой среде – бензоле, наблюдались наименьшее значение межфазного натяжения в 0,01 Дж/м². В предельных углеводородах жирного ряда (пентане, гексане, гептане) значения поверхностного натяжения понижается до 0,015, в бутиловом спирте до 0,02 тогда как в более полярных этиловом и метиловом спиртах лишь до 0,03 Дж/м². Таким образом именно поверхностное поведение среды и фазы будет фактором, определяющим прочность системы.

Органические полимерные материалы могут быть представлены как неполярными углеводородами (при этом поверхность гидрофобна, например, у полиэтилена), так и соединениями, содержащими полярные группы, когда поверхность имеет «мозаичный» характер с определенной долей полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) участков — таков полиметилметакрилат. Разрушение может происходить, в принципе, с разрывом, как межмолекулярных связей, так и самих молекулярных цепей; однако в сильно поверхностно-активных средах может обнаружиться резкое преобладание ослабления межмолекулярных взаимодействий.

Для них установлено, например, что при разрушении органического стекла распространение трещин значительно облегчается в присутствии ацетона; масла, используемые в гидравлических системах, и жидкие топлива могут значительно сни-

жать долговечность и вызывать растрескивание масло- и топливопровода и различных полимерных материалов, в том числе тефлона, как известно исключительно инертного к каким-либо воздействиям среды в отсутствие механических напряжений.

При рассмотрении условий разрушения реального твердого тела уже был упомянут важный структурный параметр, определяющий его прочность — размер зародышевой трещины разрушения l_c , входящий в уравнение Гриффитса. В ряде случаев, особенно при разрушении хрупких тел, например, стекла, такие зародышевые микротрещины могут находиться в твердом теле до приложения нагрузки; их появление чаще всего связано с поверхностными дефектами, например царапинами.

В *пористых* телах очевидные дефекты — это поры, причем определяющую роль при разрушении играют, в соответствии с формулой Гриффитса, самые крупные из них. Но и в отсутствие явных полостей в реальном гетерогенном материале имеются, как правило, ослабленные границы между частицами разных фаз (особенно при наличии хрупких наполнителей), а также другие микро- и макронеоднородности. Размеры таких неоднородностей определяют в таком случае эффективное значение параметра в знаменателе формулы Гриффитса.

Границы зерен в поликристаллическом теле дают самый яркий пример влияния реальной дефектной структуры на степень проявления адсорбционного понижения прочности. Примером такого эффекта является разрушения зерен цинка в присутствии галлия (рис. 93).

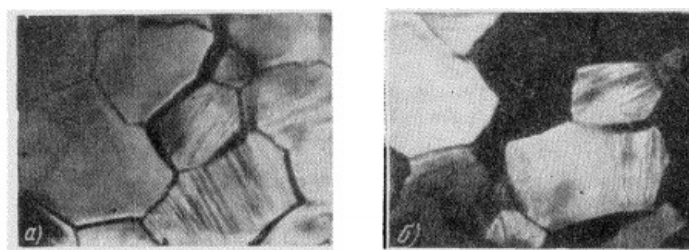


Рис. 93. Разрушение цинка по границам зерен в присутствии галлия

Как видно разрушение идет в основном именно по границе зерен.

В качестве предельного случая такого облегченного распространения трещин по границам зерен может рассматриваться выполнение условия Гиббса — Смита — условия термодинамической выгодности образования жидкой прослойки вдоль границы зерна. Если оно соблюдается для значительной части границ зерен, то жидкая фаза самопроизвольно, в отсутствие внешних механических воздействий распространяется (внедряется в виде фазовых прослоек) по системе границ зерен.

Поверхностная энергия твердого тела может быть понижена не только изменением поверхностного натяжения благодаря адсорбции, а также изменением поляризации поверхности, согласно уравнению Липпмана:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \rho_s \quad (162)$$

где ρ_s — поверхностная плотность заряда.

Механохимия

Перед тем как перейти к механохимии рассмотрим эффект, противоположный эффекту Ребиндера – эффект Иоффе – повышение прочности кристаллов при сглаживании их поверхности. «Сглаживание» достигается, например, медленным растворением кристалла в растворителе. При этом кристалл лучше всего растворяется вдоль микротрещин, при этом микротрещины исчезают.

Приложение растягивающей нагрузки к такому кристаллу уже не приводит к постепенному росту микротрещин вглубь. То есть для разрыва кристалла необходимо одновременно разорвать межмолекулярные связи в плоскости поперечного сечения кристалла, а не последовательно разрывать его вдоль множества микротрещин. Прочность кристалла при этом увеличивается в сотни раз.

Напомним, что физико-химическая механика исследует влияние совокупности физико-химических и механических воздействий на процессы деформирования и разрушения (например переход от хрупкости до пластичности, а механохимия решает противоположную задачу, исследует химическую активацию твердых тел, и прежде всего их поверхностей при различных механических воздействиях и те своеобразные химические процессы, которые протекают при превращении механической энергии в химическую).

Во время деформации тела мы передаем ему энергию. Данная энергия под воздействием внешней среды может пойти по нескольким путям:

- может произойти перегруппировка и разрыв межатомных связей, что приведет к образованию новой поверхности, дислокациям либо другим дефектам.
- Энергия может трансформироваться в кинетическую энергию атомов, которая проявит себя либо в виде колебательного возбуждения, либо в виде выделения теплоты.
- Может произойти передача энергии на электронное возбуждение, ~~где~~ ^{которое} спадет с испусканием энергии в виде тепла.

Все эти процессы совершаются не в ~~одн~~ ^{один} акт а постепенно, через активные ю-роткоживущие состояния.

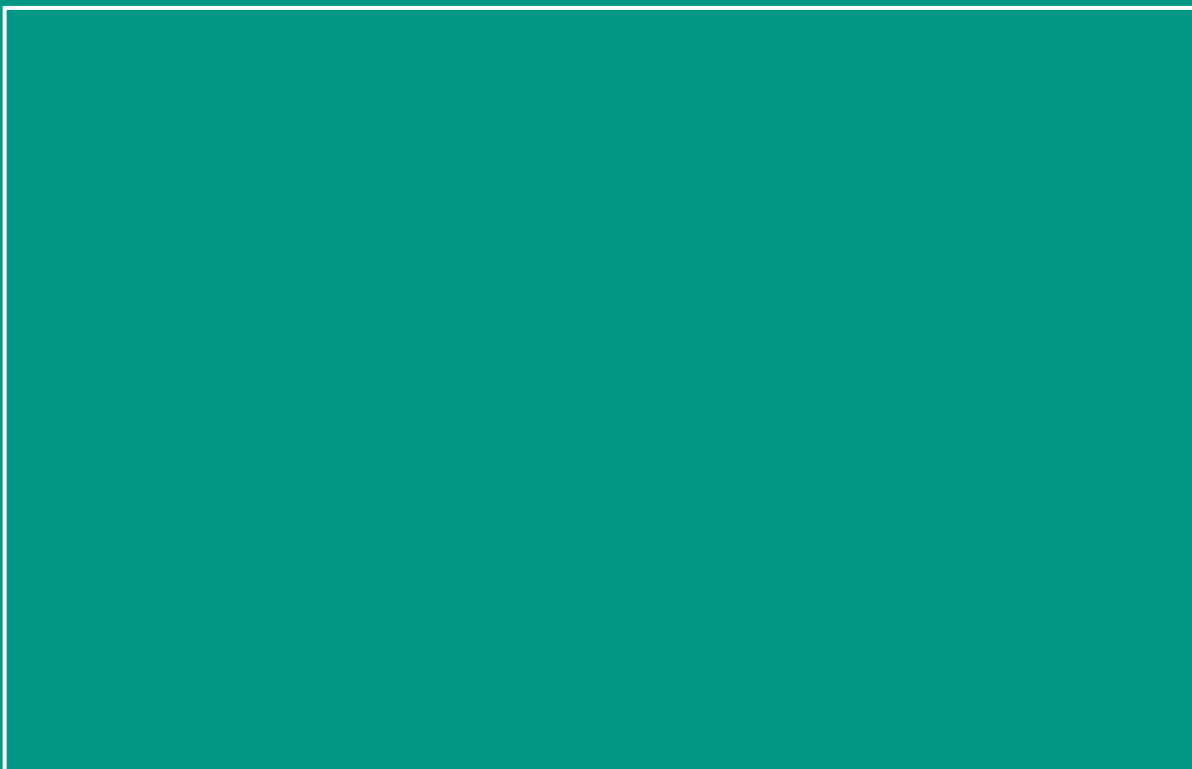
Колебательно - возбужденные состояния – имеют наименьшие времена жизни и химически проявляются в основном в разложении вещества. Например, при деформации полимеров возможен локальный разрыв связи, образование свободного радикала, и последующая дегидратация с образованием водорода.

Электронно-возбужденные состояния – имеют более высокие времена жизни, и обычно успевают вступать в реакцию с молекулами окружающей среды. Примером является образование соединений кремния и водорода из газовой фазы, при механическом разрыве силикатов вследствие например трения изучаемого объекта.

Релаксация также может происходить и испусканием кванта света, при этом может, происходит люминесценция вещества. Так как ПАВ изменяют поверхностные свойства, то в данном случае они изменят и вероятность деформации, а значит и вероятность люминесценции, что используется для гашения излучения.

К механохимии так же относится и механическое диспернирование. При нем избыточная энергия запасается не только на поверхности, но и в объеме, (дислокациях, границах зерен). Это делает частицы энергетически нестабильными, что может привести даже к взрыву безопасных в повседневности материалов (мука, и др.)

В заключение заметим, что при проведении реакции с использованием диспергирования деформационное перемешивание и последующее образование новой фазы происходит как под действием механических, так и химических сил. А устойчивость образовавшихся структур, будет обеспечиваться уже только химическими силами. То есть с помощью механической силы, мы можем образовать новую фазу или даже новое вещество (например образование интерметаллидов), но устойчивость образовавшегося соединения будет обусловлена именно химическими взаимодействиями.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

