



Ефим Бибик

Прикладная коллоидная химия

Монография



LAMBERT
Academic Publishing

Ефим Бирик

Прикладная коллоидная химия

Ефим Бибик

Прикладная коллоидная химия

Монография

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum/Imprint (nur für Deutschland/only for Germany)

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Coverbild: www.ingimage.com

Verlag: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland
Telefon +49 681 3720-310, Telefax +49 681 3720-3109
Email: info@lap-publishing.com

Herstellung in Deutschland:
Schaltungsdienst Lange o.H.G., Berlin
Books on Demand GmbH, Norderstedt
Reha GmbH, Saarbrücken
Amazon Distribution GmbH, Leipzig
ISBN: 978-3-659-12245-3

Только для России и стран СНГ

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Издатель: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Germany
Телефон +49 681 3720-310, Факс +49 681 3720-3109
Email: info@lap-publishing.com

Напечатано в России
ISBN: 978-3-659-12245-3

АВТОРСКОЕ ПРАВО ©2012 принадлежат автору и LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG и лицензиарам
Все права защищены. Saarbrücken 2012

Оглавление

0. Введение	7
1. Граница раздела фаз	15
1.1 Геометрия дисперсной системы	15
1.2 Адсорбция газов на поверхности твердых тел	20
1.3 Поверхностный слой	33
1.4 Поверхностное натяжение жидкости	39
1.5 Решение типовых задач	46
Литература	51
2. Основы термодинамики поверхности	53
2.1 Фундаментальное уравнение	53
2.2 Термодинамика гетерогенных систем. Адсорбция	59
2.3 Равновесие в системе жидкость/пар	62
2.4 Работа образования поверхности	64
2.5 Термодинамика тонких пленок	72
Литература	75
3. Поверхностное натяжение и адсорбция	77
3.1 Механизм адсорбции из растворов	77
3.2 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	78
3.3 Пленки нерастворимых ПАВ	87
3.4 Мицеллярные растворы ПАВ	92
3.5 Градиент поверхностного натяжения	95
3.6 Адсорбция из раствора на твердых веществах	99
3.7 Адсорбция на внутренней поверхности поликристаллических веществ	106
3.8 Электрокапиллярность	109
3.9 Измерение поверхностного натяжения	111
3.10 О задачах по поверхностно-активным веществам	115
Литература	118

4. Капиллярные явления	119
4.1 Основные понятия	119
4.2 Равновесие поверхности твердого вещества с летучей жидкостью	130
4.3 Равновесие поверхности твердой фазы с двумя жидкими	136
4.4 Неконтактное взаимодействие фаз. Расклинивающее давление пленки	138
4.5 Решение типовых задач	142
Литература	145
5. Двойной электрический слой	147
5.1 Теория диффузного двойного слоя	147
5.2 Плотная и диффузная части ДЭС	160
5.3 Специфическая адсорбция и емкость ДЭС	169
5.4 Двухслойная модель плотного слоя	173
5.5 Электрокинетический и мембранный потенциал	181
5.6 Решение типовых задач	199
Литература	208
6. Неконтактное взаимодействие тел	209
6.1 Молекулярное притяжение	209
6.2 Электростатическое отталкивание ДЭС	216
6.3 Отталкивание адсорбционных слоев	218
6.4 Структурный и стерический эффекты	220
6.5 Вытеснительное отталкивание и притяжение	226
Литература	228
7. Устойчивость дисперсных систем	229
7.1 Вводные понятия	229
7.2 Взаимодействие сферических частиц	232
7.3 Устойчивость против коагуляции	239
7.4 Критическая концентрация электролита	240
7.5 Силовая коагуляция и экстремумы функций взаимодействия частиц	244

7.6 Эффекты смещения плоскости локализации поверхностного заряда	247
7.7 Устойчивость многокомпонентных суспензий	254
7.8 Решение типовых задач	259
Литература	267
8. Молекулярно-кинетические явления	269
8.1 Регулярное и хаотичное движение частиц	269
8.2 Диффузия	272
8.3 Равновесное распределение дисперсной фазы	273
8.4 Оседание устойчивых концентрированных суспензий	277
8.5 Седиментационный анализ	285
8.6 Решение типовых задач	289
Литература	291
9. Кинетика коагуляции и структурирование дисперсных систем	293
9.1 Введение	293
9.2 Элементы кинетики коагуляции Смолуховского	294
9.3 Фрактальная размерность и структура флоккул	296
9.4 Параметры состояния взвеси и ее коагуляционное структурирования	303
9.5 Скорость оседания флоккул	306
9.6 Альтернатива: расслоение или структурирование	308
9.7 Уравнения кинетики коагуляции	314
9.8 Медленная коагуляция	318
9.9 Решение типовых задач	330
Литература	335
10. Оптические свойства дисперсных систем	337
10.1 Рассеяние света в оптически неоднородной среде	337
10.2 Оптическая диагностика устойчивости дисперсных систем	341
10.3 Решение типовых задач	350
Литература	355

11. Реология	357
11.1 Условность деления материалов на твердые и жидкие	357
11.2 Законы механики деформируемой среды и ее модели	358
11.3 Вязкость и классификация текучих материалов	365
11.4 Структура дисперсных систем в отсутствие течения	373
11.5 Модель Эйнштейна	379
11.6 Вращательная вязкость	383
11.7 Модель Френкеля-Эйринга	384
11.8 Цепочечная модель. Уравнение структурного состояния	388
11.9 Диссипативная функция и реологические законы цепочечной структуры	391
11.10 Тиксотропная структура и ее прочность	394
11.11 Уравнение состояния и уравнение реологии тиксотропных систем	398
11.12 Течение в тонких каналах	401
11.13 Уплотнение структурированной суспензии	404
11.14 Элементы реометрии	406
11.15 Решение типовых задач	418
Литература	437
12. Полимеры и растворы полимеров	439
12.1 Введение	439
12.2 Гибкость и форма макромолекул	441
12.3 Модуль упругости и персистентная длина макромолекулы	458
12.4 Гибкость молекул полиэлектролита	461
12.5 Модуль упругости полимерных материалов	464
12.6 Особенности растворения полимеров	466
12.7 Качество растворителя	470
12.8 Вязкость растворов полимеров	478
Литература	489
13. Феррожидкости. Получение и свойства	491
13.1 Введение	491
13.2 Приготовление феррожидкостей	492

13.2.1 Выбор магнитного материала	492
13.2.2 Приготовление магнетитовых феррожидкостей	496
13.3 Свойства феррожидкостей	500
13.3.1 Намагниченность	500
13.3.2 Эффекты коагуляции и структурирования	502
13.4 Феррогидродинамика	508
13.4.1 Магнитостатическое давление	508
13.4.2 Неустойчивость свободной границы жидкости	510
13.4.3 Применение феррожидкостей	513
13.4.4 Применение эффектов взаимодействия частиц в магнитных суспензиях	520
Литература	522

Памяти Христины Даниловны и Ефима Тимофеевича посвящаяю

Введение

В сфере материального производства и потребления, в природе неизбежно возникают, разрушаются, используются различные вещества и материалы в дисперсном (измельченном) состоянии. Некоторые из них настолько знакомы и привычны, что не воспринимаются как объекты, требующие изучения. Это компоненты среды нашего обитания: почва, облака, пыль, растения, большинство пищевых продуктов и полуфабрикатов (мука, молоко, хлеб, мясопродукты и др.), ткани, бумага, разнообразные загрязнения и так далее. Материальное производство немыслимо без добычи и переработки ископаемого сырья, будь то железная руда или нефть, без применения механизмов и топлива, без множества химических процессов. В любом случае необходимо сырье или горную породу измельчать (диспергировать), топливо распылять, механизмы смазывать, продукты химических реакций, как правило, в виде мелких (дисперсных) частиц выделять, воду и воздух очищать от промышленных загрязнений в виде тех же мелких частиц. Веществами в дисперсном состоянии не исчерпывается круг объектов, которые могут и должны рассматриваться с некоторых универсальных позиций, составляющих суть особой научной дисциплины – коллоидной химии. Общие свойства имеются не только у разнообразных измельченных материалов (порошки, распыленные жидкости, пузырьки газа внутри жидких и твердых веществ), но и у множества произведенных из них смесей. Это разного рода пористые и композиционные материалы - пластмассы, металлы и сплавы, асфальт и бетон, краски и так далее. Общее наименование подобных объектов - дисперсные системы.

Объектом изучения коллоидной химии являются так же тонкопленочные изделия (например, изделия микроэлектроники, защитные и декоративные покрытия), нитевидные материалы и, наконец, просто поверхность любого вещества или изделия. Общим свойством дисперсных, композиционных, пленочных и нитевидных материалов является сильно развитая поверхность соприкосновения между разными по своей природе компонентами смесей или просто между веществом и той средой, в котором оно находится. Основной характеристикой объекта с этой точки зрения является его удельная поверхность (обычно на единицу массы). Удельная поверхность является, прежде всего, геометрической характеристикой дисперсной системы.

Можно так же говорить, что коллоидная химия изучает неполномерные объекты - те, протяженность которых как минимум в одном измерении сильно ограничена (пленка или поверхность - это объект очень малой или нулевой протяженности в одном измерении, нить - имеет ограниченные размеры в двух измерениях, а малая частичка вещества - во всех трех измерениях). Большая величина удельной поверхности объединяет между собой разного рода дисперсные и неполномерные объекты не только по геометрическому признаку, но и благодаря тому, что поверхность контакта двух разных веществ способна выполнять такие функции, на которые не способны сами контактирующие вещества по отдельности. Даже тот факт, что мы способны видеть разные предметы основан на оптических (электромагнитных) свойствах границы раздела веществ, в частности, отражать свет. В изделиях электроники и микроэлектроники (конденсаторах, транзисторах, интегральных микросхемах) все основные функции выполняют границы между разными по электрофизическим свойствам веществами. Такие фундаментальные для технологии функции как адсорбция и катализ так же происходят на поверхности дисперсных и пористых материалов. Сварка, склеивание, окраска, горение и многое другое происходит с непрямым участием поверхностей материалов и веществ.

Одно из важнейших свойств дисперсного материала - способность сохранять свойства, присущие ему в монокристаллическом состоянии (консерватизм коллоидно растворенных веществ). Это позволяет смешивать вещества с очень разными свойствами и получать таким путем материал с требуемым набором свойств. Ярким представителем необычных продуктов, полученных таким способом, являются магнитные жидкости. Это коллоидные растворы феррита в разных жидкостях (вода, керосин, минеральное или синтетическое масло, ртуть) с очень сильными магнитными свойствами (примерно как у ферритов) и с текучестью близкой к текучести самой жидкости. По однородности они подобны обычным растворам, но вещество, подвергнутое обычному (истинному) растворению теряет и иногда необратимо присущие ему в монокристаллическом состоянии свойства. Так, если истинно растворить феррит или железо (это можно сделать, используя кислоту в качестве "растворителя"), то полученный раствор не станет магнитным. Аналогично обстоят дела с сохранностью свойств диэлектриков, полупроводников и металлической проводимости, пьезоэлектриков,

люминофоров, лазерных материалов и тому подобное. Только коллоидное растворение способно сохранить ценные свойства растворенного вещества и, следовательно, сконструировать любой материал с задуманным сочетанием свойств. Одновременно с этим коллоидному состоянию присуща универсальность, т.е. коллоидно растворить можно любое вещество в любом другом. Разумеется, что "раствор" может быть и твердым, если это нужно, и жидким или тем и другим одновременно (пасты, гели). Механические (деформационные) свойства материалов так же создаются и регулируются средствами коллоидной химии. Реология - это раздел коллоидной химии, который изучает законы, определяющие связь между составом и механическими свойствами материалов. Основную роль при этом играет структура дисперсной системы (материала). Принципиально важно при этом знание не только структуры покоя, но и структуры материала в процессе его непрерывного деформирования (течения). Введение количественных характеристик структуры и их зависимости от действующих на материал напряжений (уравнений структурного состояния) явилось важнейшим достижением современной науки о коллоидах. Именно уравнения структурного состояния позволяют устанавливать реологические законы - связь между величиной действующих на материал напряжений и его деформацией или скоростью деформации (скоростью течения).

Из сказанного выше понятно, что получение разного рода смесевых продуктов и материалов из дисперсного сырья не сводится к их смешиванию. Помимо смешения веществ необходимо управлять их структурой - характером взаимного расположения и силой сцепления частиц в смеси. Фундаментальная роль в этом отношении принадлежит структурированию дисперсной системы, т.е. фиксации взаимного расположения частиц в том положении и с такой силой, которые обеспечивают требуемые свойства композиционному материалу. Разумеется, что частицы должны сами "знать" как им расположиться заданным образом. Подготовить их к такому "сознательному" поведению и является основной задачей науки о дисперсных системах. Так упомянутые выше магнитные жидкости могут быть неструктурированы (положения и импульсы частиц независимы), в том числе при действии на них сильного магнитного поля, и тогда они остаются жидкостями и в магнитном поле, а могут очень сильно структурироваться (сцепляться как частицы железных опилок) в магнитном поле и тогда они обратимо затвердевают. Таким образом, именно структура и силы

взаимодействия частиц определяют технические и технологические свойства дисперсных систем.

Дисперсные системы в ряде случаев необходимо разрушать и разделять на компоненты. Это в первую очередь относится к промышленным стокам загрязненной воды, выбросам загрязненного воздуха, побочным продуктам производства (например, отходам горно-обогатительных комбинатов), продуктам жизнедеятельности в городах и так далее. Разделение дисперсной системы на компоненты необходимо для извлечения и очистки целевого продукта, получаемого в процессе его химического синтеза, так как очень часто он возникает в виде мелких частиц взвешенных в некоторой среде (маточном растворе). Управление этими процессами основано на явлении коагуляции дисперсных систем (слипанию частиц) и оседании частиц или флокул коагулята. Противоположное по целям действие - стабилизация дисперсных систем направлена на предотвращение слипания частиц (регулирование силы их сцепления) и лежит в основе создания разного рода целевых продуктов коллоидно-химической природы (суспензий, коллоидных растворов, гелей, паст, эмульсий, пен и т.д.), способных к длительному существованию без изменения размера и первоначального распределения частиц во взвеси. Способность дисперсных систем к длительному существованию без изменения свойств характеризует их устойчивость. Изменение состояния дисперсной системы во времени определяется кинетикой ее коагуляции, структурирования и оседания. В некоторых случаях эти процессы являются конкурирующими, а в некоторых - взаимно усиливающими.

Коагуляция, структурирование, стабилизация и другие важные явления, и процессы определяются знаком (притяжение или отталкивание) и величиной сил, действующих между взвешенными в некоторой среде частицами. Эти силы зависят как от природы дисперсного вещества, так и от состава среды. В качестве последней очень часто используется вода и водные растворы. Состав раствора является наиболее доступным и технологичным средством регулирования величины и знака межчастичных сил. Такая возможность основана на явлении адсорбции растворенных в среде веществ на поверхности частиц. Адсорбцию примитивно, но наглядно можно определить как налипание молекул растворенного вещества на поверхность частиц. Слой налипших молекул создает на поверхности частиц защитную оболочку, которая предотвращает прямой

контакт поверхностей двух частиц (предотвращает их контактное взаимодействие). Контактное взаимодействие всегда ведет к необратимому и очень сильному слипанию частиц и разрушению дисперсной системы. Впрочем, иногда оно желательно, например, при получении керамических материалов путем прессования и спекания смесей порошков. Однако и в этом случае перед спеканием частицы необходимо плотно уложить, что невозможно без наличия эффективных защитных оболочек. Не следует надеяться на успех в создании материалов с высокой плотностью и прочностью путем прессования порошков на мощных прессах - в конце концов нельзя надавить на вещество с силой превышающей прочность материала из которого сделан сам пресс, а желание получить монолит таким путем (сила есть - ума не надо) ведет в тупик.

Явления адсорбции весьма разнообразны. Их изучение требует, прежде всего, количественного определения самого понятия адсорбции и уточнения смысла интуитивно понятного термина - "поверхность раздела" двух фаз. В это понятие обычно вкладывают геометрический смысл - это нечто нематериальное, что разграничивает два находящиеся в контакте материальные объекты, например, стекло и воду. На самом деле все обстоит сложнее - четкой границы между двумя соприкасающимися веществами нет. Она в большей или меньшей мере размыта и поэтому вместо бестелесной границы раздела двух фаз (двух веществ) приходится иметь дело с поверхностным слоем вещества переменного состава. Учение о поверхности, о ее свойствах и процессах на границе двух фаз является основой для регулирования межчастичных сил и имеет самостоятельное познавательное и прикладное значение.

Фундаментальное свойство и характеристика любой границы между фазами это ее натяжение (поверхностное натяжение). Именно оно определяет величину межчастичных сил и характер влияния среды на эти силы. Состав среды влияет на силы взаимодействия частиц, а, следовательно, на все свойства взвеси, в той мере, в какой он может повлиять на величину натяжения границы частиц со средой.

Особого внимания заслуживает строение и свойства поверхностного слоя, возникающего в результате избирательной адсорбции на поверхности ионов, которые изначально присутствуют в растворе или намеренно вводятся в него. Особая роль этого явления обусловлена тем, что оно дает в руки технолога универсальное средство воздействия на поведение частиц - электрическое поле.

При адсорбции ионов коллоидные частицы заряжаются и потому реагируют на приложенное извне электрическое поле. Этим роль заряда не исчерпывается. Заряженная поверхность коллоидной частицы притягивает к себе из раствора ионы противоположного знака, формируя, таким образом, двойной электрический слой - систему пространственно разделенных эквивалентных зарядов противоположного знака на границе раздела двух фаз (обычно, твердого вещества и раствора электролита). Двойной электрический слой (ДЭС) по тем же механизмам что и на коллоидных частицах возникает и на макроскопических поверхностях - электродах. Это могут быть электроды гальванических ванн, аккумуляторных батарей, электролитических конденсаторов. В гигантские электроды превращаются пласты горных пород при контакте с морской водой или грунтовыми водами. Электродами той же природы являются стенки нервных волокон и кровеносных сосудов. В двойные электрические слои организованы р-п и п-р переходы полупроводниковых изделий, отличающиеся особой природой носителей заряда, а иногда и законами статистики (квантованием распределения зарядов). Таким образом, роль ДЭС выходит далеко за рамки интересов физики и химии дисперсных систем, хотя именно эта область науки внесла основной вклад в развитие теории и практики применения двойного слоя.

Двойной слой - классический пример поверхностного слоя на границе двух фаз. Его строение сравнительно легко поддается изучению и описанию, поскольку оно определяется наиболее простыми законами - законами электростатики. Несравненно сложнее понять устройство поверхностных слоев другой природы, например, возникающих при адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ). Между тем и ДЭС и слой ПАВ являются самыми распространенными и эффективными средствами создания защитных оболочек на поверхности частиц, т.е. средствами управления устойчивостью и структурой дисперсных систем. Стабилизация дисперсных систем и двойными слоями и поверхностно-активными веществами, как и некоторыми другими средствами, подчиняется общим закономерностям, независящим от природы защитных оболочек. Эти общие закономерности связаны с понятиями пленки, ее натяжения и расклинивающего давления. В настоящее время пока только на примере двойного слоя удалось довести до конца все необходимые теоретические вычисления по свойствам пленок и, таким образом, проследить и подтвердить общие законы регулирования устойчивости дисперсных систем и установить их

количественную связь с поверхностными свойствами и явлениями - адсорбцией, поверхностным натяжением. Двойной слой и сегодня остается основным полигоном для проверки новых идей и уточнения существующих представлений об устойчивости дисперсных систем и средствах ее регулирования.

В качестве компонента дисперсной системы часто используется тот или иной полимер. Его роль и механизм воздействия на технологические свойства системы и эксплуатационные свойства полимерных изделий невозможно понять без изучения фундаментальных свойств полимерных веществ. По практической значимости, оригинальности и плодотворности идей, раскрывающих природу уникальных свойств полимеров, физикохимия полимеров достойна статуса самостоятельной дисциплины. Однако пока она сведена до уровня небольшого раздела курса коллоидной химии. В этой книге значительное внимание уделяется физике полимерных молекул.

Предлагаемое руководство по прикладной физике, химии, механике и технологии дисперсных систем по структуре и систематичности изложения напоминает учебник по коллоидной химии. Автор надеется, что оно позволит читателю не только усвоить азы коллоидной химии, но и постигнуть тонкости, необходимые для самостоятельного решения прикладных и теоретических задач в указанной области. Оно содержит доступное изложение как классических, так и новейших достижений в области теоретической и прикладной коллоидной химии по упомянутым выше проблемам и смежным вопросам. Однако книга не претендует на официальный статус учебника. Для получения такого статуса ее содержание, способ и уровень изложения должны быть согласованы с действующими программами обучения и мнением многих других лиц, что превратит книгу в среднестатистическое и всех устраивающее изложение общеизвестных истин. Учебная монография и практическое руководство по теоретической и прикладной коллоидной химии (физике, химии, механике и технологии дисперсных систем и поверхностных явлений) - так можно определить характер данного продукта.

Многие научные дисциплины, коллоидная химия в том числе, развиваются как самостоятельные области знания, а признаком "самостоятельности" иногда считается введение своей, "местечковой" терминологии. Этот внутриутробный период становления рано или поздно завершается и дисциплина, в меру накопления востребованных знаний, вступает во взаимодействие со смежными

дисциплинами и потребностями производства. При этом выявляется наличие общих или сходных понятий, обозначаемых, однако разными терминами или одинаковых терминов, но с разным смыслом. В книге "местечковая" терминология приносится в жертву общенаучной там, где имеет место столкновение понятий и терминов. С другой стороны, множатся как публикации так и разного рода инновации по "новым" направлениям науки и технологии: "нанотехнологиям", "мягким веществам (soft matters)", "самоорганизующимся системам" и другим. При наличии несомненных достижений, например в области нанoeлектроники, их теоретической основой является все та же коллоидная химия, которая, однако, излагается как нечто оригинальное. Такого рода терминологические инновации в книге не поддерживаются.

Пособие создано в расчете на тиражирование и типографским и электронным способом. Большинство глав книги имеет параграф с примерами решения различных задач. Его наличие актуально при типографском способе тиражирования. Электронный вариант при тиражировании разными способами (CD, www и др.), может быть укомплектован интерактивными средствами решения задач учебного и исследовательского характера из области физики, химии, механики и технологии дисперсных систем и поверхностных явлений. Вычислительные возможности интерактивных средств решения несравненно выше, чем это можно продемонстрировать текстуальным описанием примеров решения задач. Именно эти возможности и дают основание в названии книги обозначить прикладной характер представленного в ней материала.

1. Граница раздела фаз

1.1 Геометрия дисперсной системы

Объект изучения коллоидной химии- дисперсные системы и поверхность между двумя соприкасающимися фазами.

Дисперсными принято называть гетерогенные системы, состоящие как минимум, из двух фаз, причем одна из них, например твердая (фаза s), находится в дисперсном, т.е. измельченном состоянии. Другая фаза – сплошная, например жидкая (фаза f), является при этом средой (дисперсионной средой), несущей в себе дисперсную фазу (рис. 1.1). Фаза - это часть системы, которая по химическому составу или физическому (агрегатному) состоянию отличается от остальной части системы и отделена от нее поверхностью раздела. Вместо термина "поверхность раздела фаз" могут использоваться эквивалентные термин "поверхность контакта фаз", "межфазная поверхность", наконец просто "поверхность" или "граница раздела".

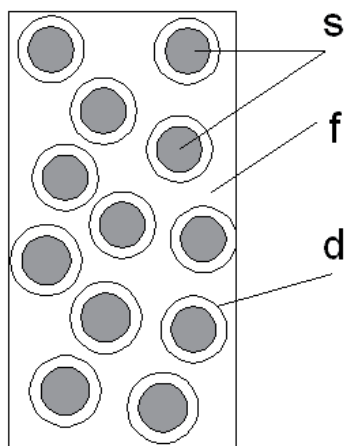


Рис. 1.1

Дисперсная система может содержать и более двух фаз, но обычно только одна из них может быть средой, а остальные, следовательно, должны быть дисперсными. Примером являются краски, составленные для придания им нужного цвета из нескольких пигментов (ZnO , Pb_3O_4 , и др.) и общей среды (олифы, раствора полимера, а иногда и просто воды). Каждая из фаз дисперсной

системы может быть в любом агрегатном состоянии: газообразном, жидком или твердом и иметь иную химическую природу (или ту же самую) чем другие фазы. Поэтому дисперсные системы неисчерпаемы в своем многообразии. Их принято классифицировать по агрегатному состоянию дисперсионной среды: системы с газообразной средой называются аэрозолями (дым, пыль, порошок, туман), дисперсная смесь двух нерастворимых жидкостей - это эмульсия, а к системам с жидкой средой и твердой дисперсной фазой относятся суспензии и собственно коллоидные растворы или золи. Последние отличаются от суспензий меньшим размером частиц. Весьма разнообразны системы с твердой средой - это подавляющее большинство конструкционных материалов, включая сплавы металлов, и природных минералов. В отечественной литературе типы дисперсных систем с различными агрегатными состояниями фаз принято обозначать дробью, составленной из начальных букв названий агрегатного состояния фаз: в числителе – агрегатного состояния дисперсной фазы и в знаменателе – состояния среды, например, Т/Ж (твердая дисперсная фаза и жидкая среда), Ж₁/Ж₂ (обе фазы жидкие) и т.д.

Для существования дисперсной системы обычно необходим еще один компонент – стабилизатор. Он присутствует в системе в растворенном состоянии в дисперсионной среде. Его назначение – образовывать на частицах защитные оболочки (элемент d на рис. 1.1), предотвращающие слипание частиц.

Общей геометрической особенностью всех дисперсных систем являются большая величина удельной (на единицу массы или объема системы) поверхности контакта фаз. Она так же является фундаментальным свойством любой дисперсной системы. Если дисперсная фаза системы состоит из частиц одинакового размера и формы (например, из сферических частиц радиусом a), то она называется монодисперсной и ее удельная поверхность $A_y = s/m$ может быть легко вычислена при известном размере частиц как отношение поверхности $s = 4\pi a^2$ одной частицы к ее массе $m = v\rho$, где ρ - плотность дисперсной фазы и $v = 4\pi a^3/3$ - объем одной частицы:

$$A_y = 3/a\rho \quad (1.1)$$

Удельная поверхность единицы объема дисперсной фазы A_o это отношение поверхности к объему частиц $A_o=s/v$. По порядку величины и размерности она обратна размеру частиц и называется дисперсностью:

$$A_o=3/a \quad (1.2)$$

Формула (1.1) не находит практического применения по двум причинам: 1 - реальные системы полидисперсны и полиморфны, т.е. содержат частицы разного размера и формы и поэтому величина a не имеет определенного значения, 2 - не всякую дисперсную систему можно однозначно разделить на дисперсную фазу, состоящую из частиц и дисперсионную среду. Примером могут служить пористые материалы с открытыми порами (активированный уголь, губка, пемза и др.) и волокнистые материалы. В них обе фазы непрерывны, т.е. нет отдельных частиц, разделенных прослойками другой фазы.

Более универсальной геометрической характеристикой дисперсной системы является ее удельная поверхность. Удельная поверхность однозначно характеризует любую дисперсную систему независимо от формы и размера частиц и ее топологических особенностей (прерывности или непрерывности фаз, характера их взаимного проникновения). Удельная поверхность, как параметр, подлежащий экспериментальному определению, часто более доступен, чем размер частиц. Универсальный метод измерения удельной поверхности основан на явлении адсорбции. Позже будет дано строгое определение этого понятия, а пока можно ограничиться наглядным определением явления адсорбции, как налипания на поверхность молекул некоторого вещества, присутствующего в дисперсионной среде в качестве одного из ее компонентов. Это может быть растворенное в жидкой среде вещество или молекулы газообразной среды. Термин "адсорбция" употребляется и для обозначения количества адсорбированного вещества. Обычно его вычисляют по изменению (убыли) концентрации растворенного в дисперсионной среде вещества или убыли давления газа.

Адсорбированное на поверхности коллоидной частицы вещество увеличивает ее размер. На рисунке 1.1 слой адсорбированного вещества (защитная оболочка) показан в виде прозрачного ореола вокруг более темного

тела самой частицы. Роль оболочки не сводится к изменению основной геометрической характеристики системы – размера частиц. Самым важным свойством таких оболочек является их способность предотвращать слипание частиц при их столкновениях.

Количество адсорбированного вещества обычно относят к площади поверхности дисперсной фазы (адсорбента). Символом Γ будет далее обозначаться удельная адсорбция – количество адсорбированного вещества на единицу площади поверхности, выраженная числом киломоль на 1 м^2 ($\text{кмоль}/\text{м}^2$). Отметим, что киломоль, как химическая единица количества вещества соответствует системе единиц СИ и согласуется с другими величинами этой системы. Соответственно, концентрация в системе СИ выражается в $\text{кмоль}/\text{м}^3$ и совпадает с традиционной в химии единицей: моль/литр. Последняя вошла во многие фундаментальные понятия и константы и потому, безусловно, предпочтительна. Например, водородный показатель раствора (pH) определен именно в этой шкале концентраций.

Принятие киломоль, как базовой химической единица количества вещества, требует соответствующего изменения значений и размерностей химических констант: числа Авогадро $N_A=6.023 \cdot 10^{26} \text{ 1/кмоль}$, газовой постоянной $R= 8310 \text{ кДж/кмоль}$, числа Фарадея $F=9,65 \cdot 10^7 \text{ Кл/кэкв (Кулон /килоэквивалент)}$.

Если поверхность адсорбента неизвестна, то удельная адсорбция выражается количеством адсорбированного вещества X ($\text{кмоль}/\text{кг}$) на единицу массы дисперсного адсорбента. Она связано с адсорбцией Γ на единицу площади формулой:

$$X=\Gamma A_y \quad (1.3)$$

Это позволяет вычислить удельную поверхность $A_y=X/\Gamma$, если адсорбция Γ на единицу площади либо доступна теоретическому вычислению, либо она предварительно определена экспериментально на материале той же природы, что и исследуемый, но с известной поверхностью. Эта проблема упрощается с помощью модели мономолекулярной адсорбции. Согласно ей молекулы могут налипать на поверхность только в один слой, а его полное заполнение

соответствует достижению предельно возможной величины адсорбции Γ_m (предельной адсорбции) - образованию насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (рис. 1.2).

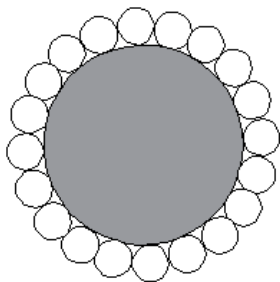


Рис. 1.2

Предельная адсорбция элементарно выражается через площадь S_0 , занимаемую в насыщенном слое одной молекулой (посадочную площадку молекулы).

$$\Gamma_m = 1/s_0 N_A \quad \text{и} \quad A_y = X_m s_0 N_A \quad (1.4)$$

Здесь X_m предельная адсорбция на единицу массы. В случае простой геометрии адсорбированных молекул s_0 выражается через их размер. Если считать, что молекула это сфера радиусом r , то $s_0 = \pi r^2$.

Условия эксперимента не всегда позволяют довести адсорбцию до ее предельной величины X_m и потому последняя должна находиться экстраполяцией серии измеренных значений адсорбции к предельной величине. Обычно для этого измеряется адсорбция при различных концентрациях адсорбируемого компонента в дисперсионной среде. Чаще всего используется адсорбция газов с простой геометрией молекул (аргон, азот) при различных давлениях газа. В силу низкой адсорбционной активности простых молекул опыты приходится проводить при низких температурах (порядка температуры кипения жидкого азота). Можно использовать адсорбцию более активных веществ (пары воды, спирта, растворенных веществ), но тогда снижается достоверность вычисленного значения посадочной площадки молекулы сорбированного

вещества (сорбата), а главное, теряется уверенность в независимости этой величины от химической природы адсорбента (материала, на поверхности которого адсорбируются химически активные молекулы).

Зависимость адсорбции от концентрации сорбата называется изотермой адсорбции (имеется в виду постоянство температуры). Эксперимент дает некоторый участок этой изотермы. Априори можно считать, что адсорбция должна увеличиваться и стремиться к пределу при увеличении концентрации сорбата, поэтому для нахождения предельной адсорбции необходимо экстраполировать изотерму к бесконечно большой концентрации. Корректно эту процедуру можно выполнить только при наличии уравнения изотермы адсорбции - аналитического описания зависимости адсорбции от концентрации адсорбирующегося вещества, причем уравнение должно включать в себя предельную величину адсорбции в качестве одного из параметров. Существует ряд подходящих уравнений и отработанных алгоритмов их применения для адсорбционного определения удельной поверхности. Роль адсорбции не сводится к измерению удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. Основное назначение адсорбции – технологическое. Адсорбция является основным приемом улавливания и концентрирования редких элементов, очистки газов и жидкостей от нежелательных примесей, она же является частью термодинамического цикла холодильных установок.

1.2 Адсорбция газов на поверхности твердых тел

Адсорбция газов играет самостоятельную и важную роль в технологии как средство улавливания и концентрирования различных летучих веществ, как средство очистки газов от вредных примесей, как основа ряда аналитических методов (хроматография, измерение удельной поверхности). Однако здесь это явление и разные подходы к его описанию рассматриваются, в первую очередь, как средство изучения поверхности твердых тел, в частности, границ применимости представлений о поверхности, как математической плоскости, разделяющей две фазы. В этом отношении непреходящую ценность имеет теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [1].

В любой теории адсорбции ее основное положение касается природы адсорбционных сил. В теории Ленгмюра адсорбционные силы по природе близки

к химическим. Для типичных химических сил характерна их насыщаемость - молекула, образовавшая связь с другой молекулой или с поверхностью твердого вещества (адсорбента), теряет способность к дальнейшему взаимодействию. Это относится и к адсорбенту - он не может удерживать на своей поверхности более одного слоя молекул, т.е. адсорбция будет мономолекулярной. Другая типичная черта химического взаимодействия - избирательность, т.е. во взаимодействие при данных условиях могут вступать только атомы или молекулы определенного вида. Адсорбционными силами, в отличие от химических, избирательность не присуща. Иначе говоря, это силы универсальные и любой газ может адсорбироваться на поверхности любого твердого вещества, хотя различие в их сродстве существенно влияет на константы уравнения адсорбции. В определенных случаях не исключается и избирательное (химическое) взаимодействие компонентов среды с поверхностью адсорбента.

В теории Ленгмюра подвод молекул газа к поверхности происходит исключительно за счет их теплового движения и случайных столкновениях с поверхностью, точнее - с ее незанятой частью. При фиксированных условиях (давлении газа P и температуре T) адсорбированными молекулами занята некоторая Θ -тая доля поверхности, доля свободной поверхности равна $(1 - \Theta)$. На ней и происходит адсорбция при каждом столкновении молекул газа с этой частью поверхности. Из молекулярно-кинетической теории газов известно, что число столкновений I молекул газа за единицу времени, приходящееся на единицу площади, пропорционально давлению газа P :

$$I = PN_A / (2\pi MRT)^{1/2} \quad (1.5)$$

В идеальном газе $P = cRT$ и тогда эту величину эквивалентным образом можно выразить через концентрацию газа c :

$$I = cN_A (RT / 2 \pi M)^{1/2} \quad (1.5c)$$

Здесь N_A – число Авогадро, M - молярная масса сорбата, R - газовая постоянная.

Произведение $I(1 - \Theta)$ представляет собой число попаданий молекул на свободную часть поверхности за единицу времени. Она и отождествляется со скоростью адсорбции газа q_a (считается, что каждое столкновение молекулы со свободной поверхностью ведет к адсорбции). Для дальнейшего удобно представить скорость адсорбции в следующем виде:

$$q_a = k_a c(1 - \Theta) \quad (1.6)$$

где k_a - коэффициент при концентрации в формуле (1.5с) или при давлении в формуле (1.5), если скорость адсорбции выражать через давление. В том и другом случае этот коэффициент имеет смысл константы скорости адсорбции.

Каждая адсорбированная молекула с некоторой вероятностью k_d может отрываться от поверхности адсорбента, т.е. десорбироваться. Скорость десорбции с единицы площади адсорбента очевидно пропорциональна количеству находящихся на поверхности молекул: $q_d = k_d \Gamma N_A$.

При заполнении всей поверхности $\Theta = 1$ адсорбция достигает предельной величины Γ_m , так что при частичном заполнении $\Gamma = \Theta \Gamma_m$ и тогда

$$q_d = k_d \Gamma_m N_A \Theta \quad (1.7)$$

В состоянии адсорбционного равновесия скорости адсорбции и десорбции равны, поэтому, из равенства правых частей формул (1.6) и (1.7), следует равновесная степень заполнения поверхности при данной концентрации (давлении) газа

$$\Theta = k_a c / (k_a c + k_d N_A \Gamma_m)$$

Это выражение приобретает компактную форму

$$\Theta = kc / (1 + kc) \quad (1.8)$$

после объединения всех констант - в одну - константу адсорбционного равновесия

$$k = k_a / k_d N_A \Gamma_m \quad (1.9)$$

а раскрытие с помощью (1.8) степени заполнения Θ в формуле $\Gamma = \Theta \Gamma_m$ дает искомое уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции газа - уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_m k c / (1 + k c) \quad (1.10)$$

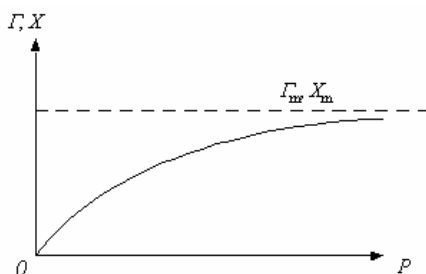


Рис. 1.3

Графически эта изотерма представлена на рис. 1.3. Ее вид не меняется при переходе к адсорбции $X = A_y \Gamma$, отнесенной к единице массы адсорбента:

$$X = X_m k c / (1 + k c) \quad (1.11)$$

где $X_m = A_y \Gamma_m$ - предельная адсорбция на единицу массы сорбента. Это же уравнение в форме линейной функции концентрации

$$c/X = 1/k X_m + c/X_m \quad (1.11a)$$

используется для упоминавшейся ранее экстраполяции адсорбции к ее предельной величине [2]. Предельная адсорбция X_m определяется из этого

уравнения как величина обратная коэффициенту уравнения прямой (рис 1.4). Точно так же может быть из экспериментальных данных вычислена и величина Γ_m , если адсорбция была отнесена к единице площади поверхности сорбента.

В случае молекул простой формы величина Γ_m вычисляется независимо и элементарно по размеру (диаметру d) молекул сорбата:

$$\Gamma_m = 1/N_A s_o \quad (1.12)$$

где $s_o \approx d^2$ - посадочная площадь молекулы. Оказалось, что величина Γ_m , вычисленная по коэффициенту пропорциональности линейной формы (1.11a) экспериментальной изотермы адсорбции и по размеру молекул часто не совпадают: теоретическое значение $\Gamma_m = 1/N_A s_o$ обычно больше чем экспериментальное. Этот факт указывает на то, что не вся поверхность способна участвовать в адсорбции, а только некоторые ее участки, получившие название "активные центры" поверхности твердого вещества.

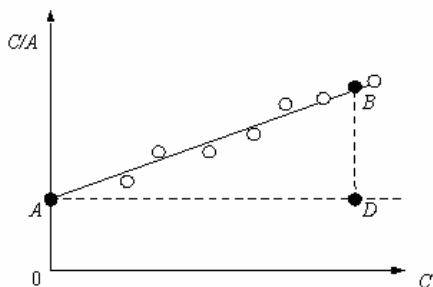


Рис. 1.4

Открытие активных центров является одним из важнейших достижений теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Понятие активных центров играет фундаментальную роль в физике твердого тела и в современной физикохимии поверхности. В частности, оно свидетельствует о неполноте представлений о границе раздела фаз, как гладкой математической поверхности

То, что в адсорбции участвует не вся поверхности, а только ее активные центры (например, дефекты кристаллической решетки), никак не влияет на вид уравнения адсорбции, но влияет на константы уравнения. Величина предельной

адсорбции элементарно связана с числом центров N_c на единицу площади сорбента (рис 1.5a):

$$\Gamma_m = N_c / N_A \quad (1.13)$$

Выбор между формулами (1.12) и (1.13) при оценке емкости монослоя диктуется следующим соображением: применять следует ту формулу, которая дает меньшее значение Γ_m . Основание для такого выбора очевидно: если окажется, что $N_c / N_A > 1 / N_A s_o$, то это значит, что размер молекул слишком велик или центры расположены слишком плотно, что бы каждый из них мог присоединить отдельную молекул (рис. 1.5b). Такая ситуация эквивалентна тому, что вся поверхность участвует в адсорбции.

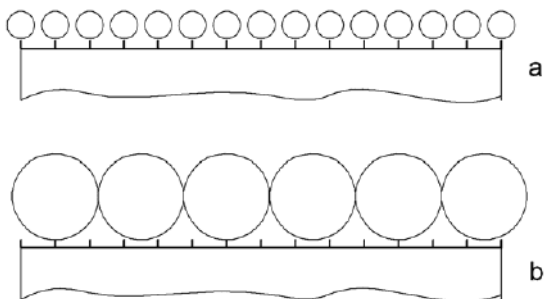


Рис. 1.5

В ином случае (рис. 1.5a) предельна адсорбция определяется концентрацией активных центров.

При адсорбции на центрах параметр Θ имеет смысл доли занятых центров. Вычисление скорости адсорбции должно учитывать лишь попадания молекул газа на свободные центры, которым, следовательно, необходимо приписать некоторую площадь захвата s_a и тогда

$$q_a = k_a c (1 - \Theta) N_c s_a \quad (1.14)$$

где $N_c s_a$ представляет собой площадь активной поверхности на единице площади сорбента. Соответственно этому изменится выражение для константы (1.9) адсорбционного равновесия $k = k_a N_c s_a / k_d N_A \Gamma_m$ и, поскольку при адсорбции на центрах $\Gamma_m = N_c / N_A$, то, в отличие от константы скорости адсорбции для всей поверхности (1.9), она не будет включать в себя предельной адсорбции, но зато содержит площадь центра захвата:

$$k = k_a s_a / k_d \quad (1.15)$$

Если окажется, что $s_a = s_o$, то обе формулы дадут одинаковый результат, так как в соответствии с (1.12) $s_o = 1 / N_A \Gamma_m$. Таким образом, способы вычисления констант скорости адсорбции несколько отличаются при адсорбции на центрах и на всей поверхности.

Более существенные последствия влечет за собой необходимость делать различие между просто столкновением молекулы с поверхностью (или с центром) и актом адсорбции. Выше было подчеркнуто, что классическая теория мономолекулярной адсорбции эти два события не различает. Первое из них для краткости будем называть упругим столкновением, а второе - адсорбцией. Количественное различие этих понятий можно сформулировать на основе описания поведения адсорбированной молекулы на поверхности адсорбента. Очевидно, что сразу после столкновения она находится в возбужденном состоянии - совершает колебательные тепловые движения с некоторой частотой f . Средняя кинетическая энергия тепловых колебаний равна, как известно $RT/2N_A$ на каждую степень свободы. Та фаза колебательного движения молекулы, когда ее нормальна к поверхности компонента направлена от поверхности сорбента, может рассматриваться как попытка молекулы разорвать адсорбционную связь и десорбироваться. Вероятность разрыва w связи за одну попытку (т.е. за один цикл колебаний) известным образом выражается через энергию этой связи W (работу адсорбции): $w = \exp(-W/RT)$, а вероятность десорбции одной молекулы за единицу времени, т.е. константа скорости десорбции k_d будет в f раз больше:

$$k_d = f w \quad (1.16)$$

С этих позиций упругое столкновение это такое взаимодействие молекулы с поверхностью, при котором она десорбируется с первой попытки, т.е. ее единственный цикл колебаний, будет состоять из фазы приближения молекулы к поверхности, которая затем сменится удалением от поверхности за пределы радиуса действия адсорбционных сил. Следовательно, вероятность упругого отскока молекулы от поверхности совпадает с вероятностью ее отрыва за один цикл колебаний и равна

$$w = \exp(-W/RT) \quad (1.17)$$

В таком случае, по правилу сложения вероятностей двух взаимоисключающих событий, вероятность адсорбции будет равна $(1 - w)$, а скорость адсорбции будет

$$q_a = k_a c \Theta (1 - w) \quad (1.18)$$

вместо (1.6). Соответственно константа равновесия равна $k = k_a(1-w)/fwN_A\Gamma_m$ вместо $k = k_a/k_dN_A\Gamma_m$ (1.9) или $k = k_a [\exp(W/RT) - 1] / f N_A \Gamma_m$.

Согласно (1.5с) и (1.6), $k_a = N_A (RT / 2 \pi M)^{1/2}$, а частота колебаний может быть оценена по формуле $f = (2RT/M)^{1/2} / r$, где r - радиус действия адсорбционных сил, который вероятно близок к радиусу молекулы, поэтому с точностью до числового коэффициента порядка единицы $k = r[\exp(W/RT) - 1] / \Gamma_m$. Поскольку r/Γ_m есть величина порядка мольного объема сорбата V_m , то константа адсорбционного равновесия будет [3]

$$k = V_m [\exp(W/RT) - 1] \quad (1.19)$$

Эта формула корректно описывает предельный случай адсорбции, когда $W=0$. В соответствии с физическим смыслом этого явления, при нулевом сродстве адсорбата к поверхности адсорбента $k=0$ и адсорбция отсутствует. Взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента сводится в этом случае к

упругим столкновениям. Классическая теория мономолекулярной адсорбции включает и упругие столкновения в число актов адсорбции, что дает неправильное описание явления. На практике формулы типа (1.19) в классическом виде (без вычета 1 в квадратных скобках) применяются для вычисления работы адсорбции по экспериментально найденной константе адсорбционного равновесия k . Точность таких расчетов снижается при ослаблении сродства адсорбата к адсорбенту.

Следует предостеречь еще от одной распространенной ошибки, встречающейся при интерпретации теории Ленгмюра. Она возникает при попытке теоретически вычислить константу адсорбционного равновесия на основе предположения, что количество молекул в адсорбционном слое Ленгмюра можно найти путем умножения концентрации молекул возле поверхности на толщину мономолекулярного слоя (или интегрированием концентрации по толщине, что не меняет сути дела). Ошибка здесь в том, что адсорбционный слой Ленгмюра, как операнд математических выражений, не имеет толщины - это двумерный объект - геометрическое место точек, представляющих центры закрепленных на поверхности молекул. Эти центры в силу конечного и определенного размера молекул сорбата не могут находиться ни ближе, ни дальше, чем некоторый эффективный радиус молекулы (или длина адсорбционной связи) - они могут располагаться только в одной плоскости с нулевой толщиной. Конечно, монослой имеет физическую толщину равную размеру адсорбированных молекул, но это не значит, что число молекул в этом слое можно вычислять умножением концентрации молекул возле поверхности на физическую толщину слоя. Выполнение такой математической процедуры означало бы, что центры адсорбированных молекулы могут находиться на любом расстоянии от поверхности, в том числе на расстоянии равном нулю. Тем самым молекулам приписывается неопределенный размер, в том числе равный нулю.

Изотерма мономолекулярной адсорбции в графическом представлении имеет хорошо узнаваемый вид (рис. 1.3): с увеличением концентрации сорбента адсорбция сначала растет пропорционально концентрации, а затем, при больших концентрациях эта зависимость сменяется асимптотическим приближением адсорбции к ее предельной величине Γ_m . Приближенное значение Γ_m довольно легко угадывается из графика, однако точное вычисление предельной адсорбции

требует упоминавшегося ранее представления изотермы в форме уравнения прямой (1.11a).

Экспериментально полученная изотерма адсорбции может заметно отличаться от рассчитанной теоретически по уравнению (1.11) или (1.10) даже при самом благоприятном подборе констант Γ_m и k . Одна из причин - наличие активных центров разной силы (неоднородность поверхности по величине работы адсорбции W). Таким образом, более полной характеристикой поверхности является функция распределения центров по их силе или по иным признакам, например по их кислотности (метод РЦА - распределение центров активности).

Теория полимолекулярной адсорбции газов (известная так же под названием "потенциальная теория") изначально допускает возможность адсорбции одинаковых молекул с разной силой. Это различие может возникнуть, если поверхность способна удерживать слой адсорбата толщиной в несколько молекулярных диаметров (несколько монослоев). Графики экспериментальных изотерм адсорбции могут быть при этом довольно разнообразны. Классический же вид графика (рис. 1.6) первоначально (при относительно малых давлениях газа) подобен изотерме мономолекулярной адсорбции с тенденцией к образованию насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя, которая с ростом давления газа сменяется прогрессивным увеличением адсорбции.

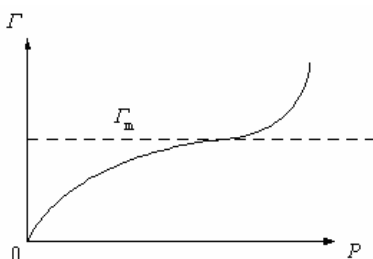


Рис. 1.6

Увеличение адсорбции сверх емкости монослоя, свидетельствует о полимолекулярном характере адсорбции. При полимолекулярной адсорбции ближайший к поверхности слой сорбата имеет наибольшую энергию адсорбции, а

последующие слои - меньшую. Таким образом, емкость адсорбента определяется не только его удельной поверхностью A_y , но и радиусом действия r_a адсорбционных сил. Адсорбент с этой точки зрения характеризуется величиной адсорбционного объема $v_a = A_y r_a$, приходящегося на единицу массы адсорбента (или объема $v_a = r_a$, приходящегося на единицу площади адсорбента) и интенсивностью поля адсорбционных сил, действующих в пределах адсорбционного объема. Это поле количественно описывается величиной адсорбционного потенциала ε – работой переноса одного моля (киломоля) сорбата из бесконечности в адсорбционный объем. Зависимость адсорбционного потенциала от степени заполнения адсорбционного объема сорбатом является основной характеристикой сродства сорбента к конкретному сорбируемому компоненту гетерогенной системы. При увеличении концентрации сорбата сначала заполняются те части адсорбционного объема, которые имеют наибольший потенциал, т.е. ближайший к поверхности слой, а затем и удаленные слои. Адсорбция продолжается до заполнения адсорбатом всего адсорбционного объема. Если принять, что при адсорбции газа происходит его конденсация в адсорбционном объеме, то можно конкретизировать значения некоторых параметров. Во первых, плотность конденсата ρ_c обычно известна (порядка 10^3 кг/м^3 для большинства жидких веществ), что позволяет вычислить толщину пленки конденсата $r_c = \Gamma M / \rho_c$, находящуюся в равновесии с газом при данной его концентрации (давлении P). Во вторых, если газ конденсируется, то адсорбционный потенциал ε , соответствующий расстоянию r_c от поверхности, равен работе сжатия газа от равновесного давления P в объеме газообразной фазы до давления насыщенных паров P_s данного вещества при температуре адсорбции T . Тогда в случае идеального газа $\varepsilon = RT \ln(P_s / P)$.

В совокупности с полученной экспериментально изотермой адсорбции $\Gamma = \Gamma(P)$ два уравнения

$$r_c = \Gamma M / \rho_c, \quad \varepsilon = RT \ln(P_s / P) \quad (1.20)$$

задают в параметрической форме зависимость адсорбционного потенциала ε от степени заполнения поверхности сорбатом (рис. 1.7) или от расстояния x до поверхности, равного толщине r_c пленки конденсата на поверхности.

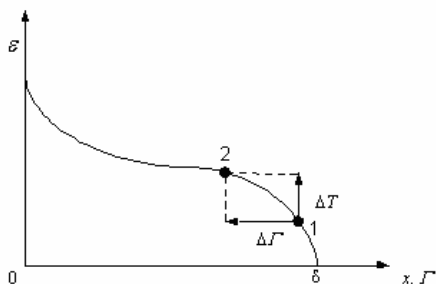


Рис. 1.7

Если причиной адсорбции являются силы молекулярного притяжения (силы Ван-дер-Ваальса), что и предполагается в этой теории, то полученная указанным образом зависимость будет отображать распределение потенциала молекулярных сил возле поверхности твердого тела.

Вместо расстояния от поверхности x и толщины пленки r_c можно использовать иные меры заполнения адсорбционного слоя, в частности - саму адсорбцию Γ или величину Θ и другие. В любом случае полученная зависимость ε от x представляет собой, в сущности, изотерму адсорбции в других координатах - аргументом является адсорбция, выраженная величиной x , а функцией - адсорбционный потенциал ε , однозначно связанный при данной температуре с равновесной концентрацией (давлением) сорбата. Графическое представление изотермы адсорбции в указанных координатах называется характеристической кривой данной пары веществ - адсорбата и адсорбента. Ее ценность в том, что характеристическая кривая инвариантна по отношению к температуре опыта, т.е. точки этого графика, полученные из изотерм относящихся к разным температурам, ложатся на одну общую кривую. Иначе говоря, характеристическая кривая, построенная по одной изотерме (при одной фиксированной температуре), позволяет рассчитывать изотермы при других

температурах. Поэтому прикладное значение теории полимолекулярной адсорбции фактически выше, чем теории Ленгмюра, несмотря на то, что последняя дает удобное для технологических расчетов уравнение изотермы адсорбции, а первая не дает аналитического описания изотермы.

Введение в научный обиход понятия адсорбционного потенциала является наиболее важным достижением теории полимолекулярной адсорбции. В связи с этим необходимо подчеркнуть, что это понятие применимо и к описанию мономолекулярной адсорбции, в том числе на активных центрах и при адсорбции из растворов. Характеристическая кривая в этом случае отражает распределения центров по энергиям адсорбции. Разумеется, что при этом формальная толщина заполненного сорбатов слоя не будет превышать размера молекул сорбата, поэтому при мономолекулярной адсорбции более содержательным аргументом характеристической кривой будет сама адсорбция Γ или степень заполнения монослоя. В случае полимолекулярной адсорбции степень заполнения Γ/Γ_m может превышать единицу.

Отсутствие аналитического описания изотермы адсорбции является с прикладной точки зрения недостатком теории полимолекулярной адсорбции. Этот недостаток устранен в теории БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), которая использует формализм теории Ленгмюра (кинетический вывод уравнения изотермы адсорбции), но дополняет ее положением тем, что каждая адсорбированная молекула так же является активным центром адсорбции. В сущности, это положение включает в энергию адсорбции и энергию конденсации газа (энергию адсорбции молекул газа самого на себе), что придает сходство этой теории с потенциальной теорией и обеспечивает полимолекулярность адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции получается путем суммирования изотерм для первого, второго и т.д. адсорбционных слоев, причем величина адсорбции при данном давлении в предыдущем слое играет роль адсорбционной емкости текущего слоя. Результатом такого суммирования является уравнение изотермы адсорбции БЭТ:

$$\Gamma = \Gamma_m k(P/P_s) / \{ (1 - P/P_s) [1 + (k-1)P/P_s] \} \quad (1.21)$$

При малом давлении газа ($P/P_s \ll 1$) и большом значении константы адсорбционного равновесия ($k \gg 1$) конденсация не имеет решающего значения, и это уравнение становится эквивалентным уравнению изотермы Ленгмюра. При произвольном значении этих параметров адсорбция может превышать предельную величину Γ_m (рис. 1.6), которую в данном случае уместнее называть емкостью монослоя. Предполагается, что она определяется размером молекул адсорбата по формуле (1.12), поскольку нельзя безоговорочно согласиться с тем, что конденсация газа может успешно развиваться при незаполненном первом адсорбционном монослое, т.е. если предельная адсорбция по Ленгмюру не соответствует сплошному монослою. Впрочем, с некоторыми оговорками это можно допустить. Они относятся к взаимосвязи смачиваемости поверхности жидкостью (конденсатом) и адсорбции паров той же жидкости. Конденсат (адсорбат) в случае плохого смачивания будет выделяться на поверхности в виде росы - отдельных капель, не слившихся в сплошную пленку жидкости. По этой причине смачиваемость играет решающую роль при получении тонких пленок путем напыления требуемого вещества на подложку. Например, от этого зависит минимальная толщина сплошной проводящей или диэлектрической пленки, которую можно получить в электронных микросхемах. Соревнование ведущих фирм в этой отрасли производства это в большой мере соревнование за минимальную толщину сплошных пленок.

1.3 Поверхностный слой

В понятие о поверхности или границе раздела фаз, прежде всего, вкладывается геометрический смысл - имеется в виду нечто нематериальное, что разграничивает две соприкасающиеся материальные фазы. В математическом смысле это двумерный объект, не имеющий третьего измерения, т.е. толщины, массы и т.д. При таком понимании поверхность характеризуется величиной площади и кривизной (если отбросить не существенные в данном случае характеристики ее положения в пространстве и другие детали). Именно такое понимание поверхности лежит в основе представлений о размере, форме, пространственном положении тел и так далее. Оно необходимо и не может быть заменено никакими другими представлениями о границе фаз, но сильно идеализирует и упрощает представление о той части гетерогенной системы,

которая лежит на границе между двумя соприкасающимися фазами. Гетерогенные системы, которые описываются с помощью такого упрощенного представления о границе раздела фаз, являются гипотетическими, т.е. в действительности не существуют. Тем не менее, и на основе упрощенных представлений могут быть получены важные для теории и практики результаты. Рассмотренные выше теории адсорбции газов дают пример успешного применения таких представлений.

Реальная граница фаз устроена сложнее [4], прежде всего с геометрической точки зрения. Она практически никогда не бывает абсолютно гладкой: одни атомы и молекулы возвышаются над некоторой плоскостью (разделяющей поверхностью), которую условно можно принять за границу раздела фаз, другие атомы или молекулы отсутствуют, т.е. имеются углубления на поверхности вещества (рис. 1.8). Иначе говоря, на молекулярном уровне поверхность шероховата, а, следовательно, не существует никакой единственной и однозначно выбираемой границы между фазами. Реально они разделены не математической плоскостью, а слоем, в котором в переменном соотношении присутствуют молекула обеих соприкасающихся фаз. Толщина этого слоя неопределенная - несколько молекулярных диаметров, но в некоторых случаях она может достигать гигантских величин. К числу таких случаев относится двойной электрический слой, о котором речь будет идти особо. Существует ряд проблем, связанных с необходимостью использовать двойственное представление о границе между фазами (пресловутый “двойной стандарт”) даже на уровне формулирования основных понятий теории поверхностных явлений, в том числе, понятий “площадь межфазной границы” и “адсорбция”. Очевидно, что площадь реальной шероховатой поверхности больше, чем гладкой и необходимо сделать выбор – какую из них считать “истинной” площадью контакта двух фаз, “истинной” величиной удельной поверхности дисперсной фазы, “истинным” размером коллоидных частиц и так далее. Конфигурация реальной поверхности со всеми ее выступами и впадинами неопределенна и непостоянна, поэтому ее площадь не может быть однозначно определена. По этой причине выбор может быть сделан только в пользу гладкой поверхности, а поскольку таковой не существует, то вводится понятие условной гладкой межфазной границы - разделяющей поверхности. Ее положение не определено, может выбираться произвольно или по принципу целесообразности, которая

диктуется характером решаемой задачи. Например, на схеме рис. 1.8 и рис. 1.9 ее положение x_0 выбрано так, чтобы оно примерно совпало с границей раздела фаз после ее сглаживания – перемещения выступающих над разделяющей поверхностью атомов во впадины под ней.

Геометрически гипотетическая двухфазная система с гладкой границей между фазами однозначно определена, если задан ее объемом V , объем V_1 одной из фаз и площадь гладкой межфазной границы A . Объем второй фазы V_2 равен при этом $V - V_1$. Форма сосуда, ограничивающего объем системы, не имеет значения и поэтому можно считать, что это цилиндр, площадь поперечного сечения которого равна площади межфазной границы A .

Если состав каждой из фаз задан концентрациями C_{1i} и C_{2i} каждого i -того компонента в обеих фазах 1 и 2, то количество N_{ir} i -того компонента в гипотетической системе вычисляется просто:

$$N_{ir} = V_1 C_{1i} + V_2 C_{2i}. \quad (1.22)$$

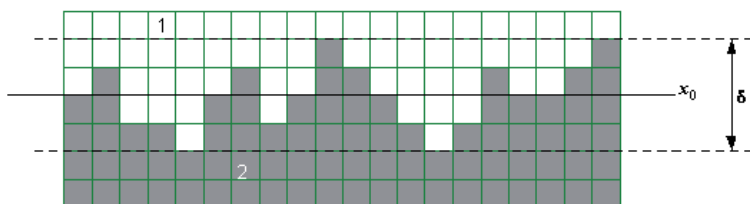


Рис. 1.8

Схема рис. 1.8 и график рис. 1.9 иллюстрируют сказанное на примере однокомпонентной системы. На графике геометрическим образом объемов V_1 и V_2 фаз 1 и 2 гипотетической системы являются отрезки $0x_0$ и x_0B координаты x , а общего объема – отрезок OB . Координата отсчитывается от одной из стенок сосуда, в который помещена двухфазная система, по нормали к межфазной границе. Концентрация C_i каждого компонента изменяются в этой системе скачком при переходе через разделяющую поверхность. Поскольку плоскость x_0 может быть проведена произвольно, то разделение общего V на две части V_1 и

v_2 произвольно, а, следовательно, и результат вычисления по формуле (1.22) может отличаться в любую сторону от истинного количества N_i компонента в системе.

В реальной система фазы разделены слоем переменного состава (рис 1.9).

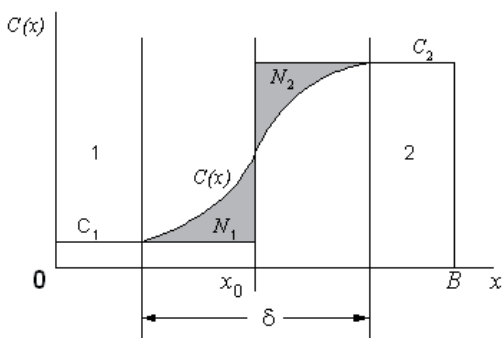


Рис. 1.9

В пределах этого слоя концентрации всех компонентов меняются постепенно, для каждого компонента по своему закону $C_i=C_i(x)$, поэтому для вычисления истинного количества N_i i -того компонента суммирование (1.22) необходимо заменить интегрированием по координате x содержания компонента $C_i A dx$ в тонком слое толщиной dx , параллельном гипотетической межфазной границе:

$$N_i = A \int_0^B C_i(x) dx \quad (1.23)$$

Геометрический образ количества компонента в гипотетической системе - площади двух прямоугольников с основаниями $0x_0$ и x_0B и высотой C_1 и C_2 . В реальной системе это площадь под фигуры под кривой $C_i(x)$. Эти образы наглядно демонстрируют что 1) суммарная площадь двух прямоугольников и площадь под кривой могут не совпадать по величине и 2) что количество компонента в гипотетической системе (площадь двух прямоугольников) зависит от положения межфазной границы x_0 и потому не может быть объективной

величиной, в то время как в реальной системе количество компонента не зависит от произвола в выборе положения гипотетической границы и является, следовательно, объективным параметром системы. Несмотря на произвольность одной величины и объективность другой нельзя отдать предпочтение только последней, так как невозможно отказаться от понятия гипотетической межфазной поверхности с нулевой толщиной - слишком много связано с этим понятием.

Согласование разных методов описания гетерогенных систем достигается введением поверхностного избытков - разности $N_{is} = N_i - N_{ir}$ количества i -того компонента в реальной и гипотетической системах. Обычно интерес представляет удельная (на единицу площади межфазных границ) величина избытка некоторого компонента. Поверхностный избыток компонента, приходящийся на единицу площади межфазных границ, называется адсорбцией по Гиббсу или гиббсовским избытком компонента. Такое определение адсорбции неоднозначно – ее величина зависит от положения плоскости x_0 . В частности, существует такое положение разделяющей поверхности, при котором избыток и адсорбция компонента равны нулю. Выбранная таким образом разделяющая поверхность называется эквимолекулярной по отношению к данному компоненту. По отношению к другим компонентам той же системы она не будет эквимолекулярной. Графическим образом избытка (и адсорбции) на рис. 1.9 является разница площадей под кривой $C_i(X)$ и под двумя прямоугольниками, которая равна разности площадей двух заштрихованных фигур $(N_1 - N_2)$. Показанное на этом графике положение x_0 разделяющей поверхности близко к эквимолекулярному.

Понятие адсорбции многогранно. Бытует, например, определение адсорбции как изменения концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объеме. Если при этом за исходное принимать состояние системы подобное гипотетической, то тогда под адсорбцией подразумевается процесс установления равновесного – реального распределения компонента в поверхностном слое. Под изменением концентрации можно понимать и равновесную разницу концентраций компонента в поверхностном слое и в объеме фазы (раствора), тогда это будет определение адсорбции как параметра гетерогенной системы. По размерности (моль/м³) он не соответствует

адсорбции (моль/м^2), но наглядно отражает суть адсорбции как величины, характеризующей гетерогенную систему, и потому полезен при качественном обсуждении явления.

Естественно принять, что адсорбция как явление и как физико-химический параметр гетерогенной системы не имеет смысла в однокомпонентной двухфазной системе, например, в системе вода и водяной пар, т.е. равна нулю. Нулевое значение адсорбции в однокомпонентной системе обеспечивается надлежащим выбором положения разделяющей поверхности. В растворах, особенно разбавленных, положение разделяющей поверхности выбирается так, что бы оно было эквимолекулярным по отношению к растворителю. Это придает определенность величине адсорбции других компонентов раствора. Избытки и адсорбции, вычисленные при таком выборе разделяющей поверхности, называются относительными. В общем же случае следует указывать, относительно какого компонента вычисляются избытки. При небольшом числе компонентов в системе (растворе) нет надобности делать это, поскольку указание значений избытков всех компонентов кроме одного из них означает, что это избытки относительно последнего. Если перечисляются избытки всех компонентов, то это означает, что они указываются относительно некоторого произвольного положения разделяющей поверхности, которая не является эквимолекулярной ни для одного компонента системы.

В общем случае распределения компонентов $C_i(x)$ возле границы неизвестны и поэтому вычисления их избытков и адсорбций по формуле (1.23) невозможно. Основное назначение приведенных выше соотношений это определение понятий "поверхностный избыток", "адсорбция по Гиббсу" и ряда других избыточных экстенсивных (зависящих от размера системы) функций гетерогенной системы. К числу наиболее употребительных, наравне с адсорбцией, относятся избыток свободной энергии и избыток энтропии. Прикладное значение величин гиббсовской адсорбции и других избытков состоит в том, что они могут быть связаны между собой и с экспериментально определяемыми величинами с помощью термодинамических уравнений и, таким образом, искомая термодинамическая функция, например изотерма адсорбции, может быть выражена через другую - доступную экспериментально определению термодинамическую функцию, например, изотерму поверхностного натяжения.

1.4 Поверхностное натяжение жидкости

Поверхностное натяжение это работа образования единицы поверхности в обратимом изотермическом процессе. Более наглядно определение поверхностного натяжения как силы, действующей вдоль поверхности и направленной на ее сокращение. Эти два определения эквивалентны, так как работа образования единицы площади в точности равна касательной к поверхности силе, действующей на единицу длины любого контура, выделяющего часть поверхности. Натяжение поверхности проявляет себя в стремлении капли жидкости принять сферическую форму, поскольку она имеет минимальную площадь при фиксированном объеме капли. Другое хорошо известное проявление натяжения - поднятие жидкости (воды) в стеклянном капилляре или ее впитывание в пористый материал, соприкасающийся с жидкостью. Величина поверхностного натяжения зависит от химической природы вещества.

Таблица 1.1

Название жидкости	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Бензол, C_6H_6	20	31,61
Нитробензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	20	46,34
Толуол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	20	30,93
Метанол, CH_3OH	20	24,00
Этиленгликоль, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	20	50,21
Глицерин, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	20	70,60
Вода, H_2O	20	72,50
Ртуть, Hg	20	475,0
Железо, Fe	1550	1395
Гелий, He	- 271	0,07

Поверхностное натяжение это фундаментальное свойство межфазной границы - оно всегда существует, если существует граница. Оно так же неотъемлемо, как наличие массы материального тела и внешних границ (поверхности) тела, если оно имеет конечные размеры. Имеется много поводов для того, что бы задавать вопросы: почему существует натяжение, чему оно обязано своим существованием, является ли оно действительно первичным фундаментальным свойством вроде массы вещества или всего лишь следствием

некоторых других более фундаментальных свойств веществ и как оно связано с этими другими свойствами. В качестве более фундаментального, чем натяжение, свойства вещества можно принять силу или энергию взаимодействия молекул этого вещества между собой (силу Ван-Дер-Ваальса) и попытаться представить натяжение как результат взаимодействия молекул.

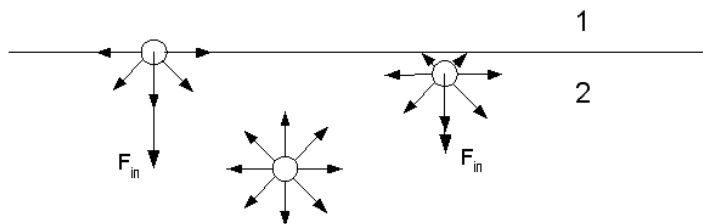


Рис. 1.10

Неизбежность появления натяжения удобнее всего демонстрировать на примере границы между жидкостью (фаза 2) и газом (фаза 1, рис. 1.10). Асимметрия окружения соседями у молекул жидкой фазы, расположенных на межфазной границе, приводит к тому, на них действует отличная от нуля суммарная сила – сила Ван-дер-Ваальсова притяжения этих молекул всеми другим молекулам жидкой фазы. Эта сила, отнесенная к единице площади межфазной границы, называется внутренним давлением жидкости. Оно измеряется сотнями и тысячами атмосфер ($10^7 - 10^8$ Па), вызывает сильное сжатие жидкостей и потому они оказываются практически несжимаемы.

Наличие внутреннего давления проявляет себя так же в уравнениях состояния реальных газов, например в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$(P + P_{in})(v - v_m) = RT,$$

где P - давление, v - объем газа, P_{in} и v_m - константы, R - газовая постоянная, T - температура. По смыслу величины P_{in} и v_m это внутреннее давление и мольный объем вещества в конденсированном состоянии.

Поверхностное натяжение σ определяется как работа W внешних сил над системой, необходимая для увеличения площади A поверхности межфазной границы на единицу в обратимом изотермическом процессе, т.е. $\sigma = W/\Delta A$. Увеличение ΔA площади границы фаз, состоящей, естественно, из молекул, требует переноса некоторого числа молекул из объемной фазы в поверхностный слой. Это перемещение совершается против силы их втягивания F_{in} в глубь жидкости, на что и тратится энергия внешних сил.

Важное качество этого метода доказательства существования натяжения поверхности, который может быть назван молекулярно-кинетическим, является физическая наглядность, возможность объяснения адсорбции, как следствия градиента внутреннего давления в поверхностной слое. Недостаток метода в том, что он оперирует формальным параметром - внутренним давлением, которое не может быть измерено каким-либо прибором. Еще один недостаток обнаруживается при попытке объяснить эффект снижения натяжения растворов в сравнении с натяжением растворителя. Эти изъяны делают необходимым иные методы описания процесса увеличения площади межфазной границы. Наиболее продуктивен метод, основанный на трактовке процесса, как работы деформирования поверхностного слоя.

Работа деформирования dW слоя вещества в виде прямоугольного параллелепипеда с большой гранью площадью A , толщиной X и длиной двух больших ребер L (рис. 1.11), равна, согласно фундаментальному определению работы $dW = \sum F_i ds_i$ - сумме произведений сил F_i , действующих на грани параллелепипеда, на их перемещения s_i в направлении действия этих сил. Силы, заданы давлениями P_n и P_t , действующими на грани параллелепипеда, причем давление P_n , нормальное к большим граням площадью A , не равно тангенциальному давлению P_t , действующему на четыре узкие грани площадью XL каждая. Если начало координат x, y, z совместить с одной из вершин параллелепипеда, (точкой 0 на рис. 1.11), то перемещение верхней грани $dx = -dX$ равно убыли толщины слоя, а правой и лицевой граней $dy = dz = -dL$ - уменьшению длины ребер. Знак "-" и означает, что действующие на образец

внешние силы уменьшают длины ребер X и L . Сопряженные с этими перемещениями силы равны $P_n A$ и $P_t X L$ соответственно, поэтому

$$dW = -P_n A dX - 2P_t X L dL \quad \text{или} \quad dW = -P_n A dX - P_t X dA$$

так как $2L dL = dL^2 = dA$.

После прибавления и вычитания величины $P_n X dA$ к полученному выражению, а так же замены $-P_n A dX - P_n X dA = -P_n dV$, выражение для работы деформации слоя вещества толщиной X принимает следующий вид:

$$dW = -P_n dV + (P_n - P_t) X dA \quad (1.24)$$

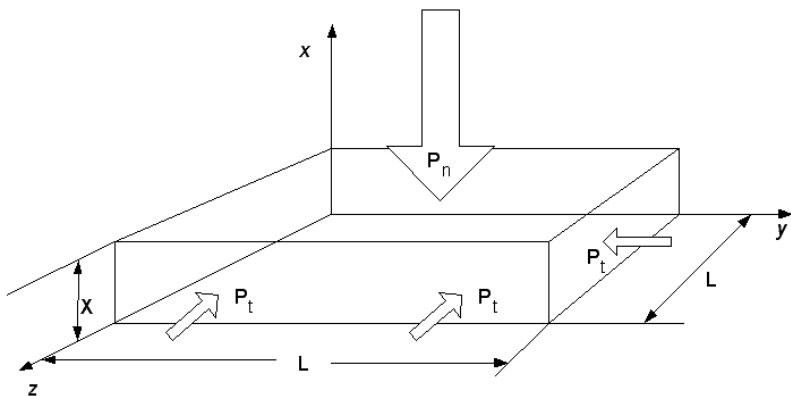


Рис. 1.11

Таким образом, в общем случае работа деформирования включает работу сжатия $-P_n dV$, которая может быть совершена, если деформирующие силы вызывают изменение объема слоя V , и работу изменения поверхности $(P_n - P_t) X dA$, которая может быть совершена тогда и только тогда, когда разница давлений $(P_n - P_t)$ не равна нулю. В частном случае несжимаемой среды (жидкости) $dV=0$ и тогда работа деформирования тонкого слоя $dW = (P_n - P_t) X dA$ это только работа по изменению площади A слоя вещества.

Неравенство P_n и P_t означает нарушение закона Паскаля. По этому закону величина давления не зависит от ориентации площади, на которую оно действует. В объемной изотропной среде (обычные жидкости и газы) этот закон, как известно, выполняется. В поверхностном слое он нарушается из-за анизотропности его структуры (рис 1.8). Действительно, в направлении нормали к межфазной границы каждая молекула имеет контакт с соседними молекулами и поэтому может воспринимать и передавать механические воздействия в этом направлении без потерь. В тангенциальных направлениях многие молекулы не имеют контактов с соседями и потому лишены возможности полностью передавать механические импульсы вдоль этих направлений, что и приводит к нарушению закона Паскаля.

Поверхностный слой между двумя фазами (рис. 1.12) можно представить как набор тонких слоев вещества толщиной dx (заменив X величиной dx в предыдущих формулах). Растяжение или сжатие каждого сопровождается работой $dW = (P_n - P_t) dx dA$.

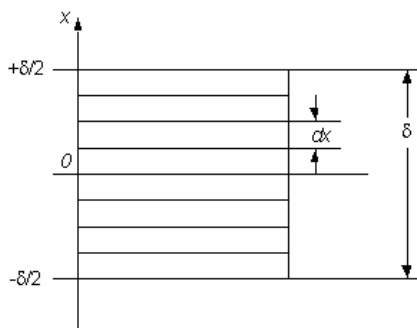


Рис. 1.12

Работа деформирования всего поверхностного слоя будет в этом случае равна сумме работ dW над всеми тонкими слоями поверхностного слоя или интегралу

$$W = dA \int_{-\infty}^{+\infty} (P_n - P_t) dx$$

Приращение площади dA слоя здесь вынесено за знак интеграла, так как это не меняющаяся от слоя к слою величина. Интегрирование в бесконечных пределах вместо конечных не влияет на результат интегрирования, так как слои,

расположенные вне поверхностного слоя толщиной δ , дают нулевой вклад в работу W , поскольку вне слоя $P_n = P_t$. Если поместить начало координаты в середину межфазного слоя, то можно указать и конечные пределы интегрирования: от $-\delta/2$ до $+\delta/2$.

По определению $\sigma = W / dA$, поэтому предыдущий результат можно записать так

$$\sigma = \int_{-\delta/2}^{+\delta/2} (P_n - P_t) dx \quad (1.25)$$

Это выражение известно как формула Баккера. Величина $(P_n - P_t) dx$ имеет смысл натяжения $d\sigma_L$ слоя толщиной dx , а $(P_n - P_t)$ - локального удельного натяжения σ_L , т.е. натяжения тонкого слоя вещества отнесенное к его толщине dx , так что $(P_n - P_t) = \sigma_L$ и, следовательно, выражение (1.25) может быть записано в иных, эквивалентных формах:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_L dx = \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma_L \quad (1.26)$$

Формулы (1.25) и (1.26) означают аддитивность натяжения отдельных частей межфазного слоя вещества. Следует иметь в виду, что аддитивность в данном случае допустима как прием в описании (вычислении) межфазного натяжения, но она не означает физической аддитивности - независимости локального натяжения некоторой тонкой части межфазного слоя от наличия, состава и натяжения соседних частей этого слоя.

Зависимость локального натяжения (или разницы давлений $P_n - P_t$) от нормальной к поверхности координаты x может быть произвольной, однако она должна удовлетворять следующим требованиям: 1) $\sigma > 0$, т.е. некоторая часть слоев (рис. 1.12) может давать отрицательную величину вклада в общее натяжение если $(P_n - P_t) < 0$, но вклад остальных слоев поверхностной фазы в общее натяжение слоя должен быть положительным и большим; 2) за границами слоя $P_n = P_t$; 3) по условиям механического равновесия каждого слоя производная $dP_n / dx = 0$, т.е. P_n не зависит от нормальной координаты x .

Это означает, что в случае плоской границы раздела фаз $P_n = P_1 = P_2 = P$. Здесь P_1 и P_2 , давления в соприкасающихся фазах 1 и 2, равные давлению P в гетерогенной системе в целом. Отсюда следует, что различие нормальной и тангенциальной составляющих давления в поверхностном слое обязано только тангенциальной составляющей давления. Этот вывод важен для правильной трактовки механизма действия ПАВ.

Существенное отличие механистической трактовки поверхностного натяжения от молекулярно-кинетической в том, что в первой фигурируют термодинамические (манометрические) давления, которые поддаются прямым измерениям. В частности, интегральная (по всему поверхностному слою) величина $P_n - P_t$ и есть измеряемая в опыте сила, равная поверхностному натяжению σ , а P_n может быть измерено по давлению P в любой из фаз системы. Но самый важный вывод заключается в том, что в гипотетической гетерогенной системе поверхностное натяжение не может возникнуть, так как в ней нет поверхностного слоя – причины появления разницы нормальной и тангенциальной составляющих давления. Поэтому молекулярно-кинетическое толкование природы поверхностного натяжения, основанное на гипотетической модели межфазной границы, не может восприниматься как вполне достоверное.

Хотя поверхностное натяжение создается в поверхностном слое некоторой толщины δ , но, в духе метода поверхностных избытков, оно может быть приписано не поверхностному слою, а поверхности нулевой толщины, которая называется поверхностью натяжения. В случае плоской границы координата этой поверхности не имеет значения, в частности, можно считать, что поверхность натяжения совпадает с эквимолекулярной разделяющей поверхностью какого-либо компонента, например, растворителя. С таким же основанием можно полагать, что весь поверхностный избыток компонента сосредоточен в той же плоскости. Таким образом, возникает объект – разделяющая поверхность, являющийся носителем двух специфических свойств гетерогенной системы – межфазного натяжения и избытка ее компонентов. Поскольку то и другое принадлежит одному объекту, то между ними должна существовать прямая связь, установление которой и составляет основное содержание науки о поверхностных явлениях. Вместе с тем ряд эффектов, в том

числе расклинивающее давление (см. главу "Капиллярные явления") обязаны своим существованием наличию поверхностного слоя некоторой толщины.

1.5 Решение типовых задач [2]

1.5.1 Рассчитать основные рецептурные и геометрические параметры взвеси частиц твердого вещества в жидкости. Заданы масса M дисперсной фазы, размер частиц и объем дисперсной системы V . Частицы считаются сферическими, a - радиус частиц, дисперсная фаза и дисперсионная среда характеризуются их плотностями ρ и ρ_0 , соответственно, стабилизатор – молярным объемом V_m . Пусть, например, $M=0,1$ кг, $V=3 \cdot 10^{-4}$ м³, $a=7 \cdot 10^{-8}$ м, $\rho=5300$ кг/м³, $\rho_0=1000$ кг/м³, $V_m=0,04$ м³/кмоль. В расчетах понадобится число Авогадро $N_A=6,02 \cdot 10^{26}$ 1/кмоль.

Предполагается, что дисперсная система готовится смешиванием навески порошка с раствором стабилизатора. Самая доступная рецептурная характеристика такой смеси – массовая концентрация твердой фазы во взвеси

$$p=M/V=0,1/3 \cdot 10^{-4}=333 \text{ кг/м}^3.$$

Более наглядна объемная доля $\vartheta=p/\rho$ дисперсной фазы в дисперсной системе. Она характеризует долю объема, занятого частицами во взвеси, которая всегда находится в диапазоне от 0 до 1 вне зависимости от плотности дисперсной фазы и среды. В данном случае

$$\vartheta=310/5300=0,063.$$

Многие свойства дисперсных систем определяются счетной концентрацией частиц n - их числом в единице объема. Для расчета этой рецептурной характеристики необходимо знание размера частиц. Он необходим для вычисления объема частицы

$$v=4\pi a^3/3=4\pi(7 \cdot 10^{-8})^3/3=1,44 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3.$$

Деление объема дисперсной фазы $V_s=M/\rho=0,1/5300=1,9 \cdot 10^{-5}$ м³ на объем одной частицы v дает общее число частиц в дисперсной системе:

$$N=V_s/v=1,7 \cdot 10^{-5}/1,5 \cdot 10^{-21}=1,3 \cdot 10^{16}.$$

Счетная концентрация частиц получается делением их общего количества на объем дисперсной системы:

$$n = N/V = 1,2 \cdot 10^{16} / 3 \cdot 10^{-4} = 4,4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}.$$

При известном размере частиц, в предположении их монодисперсности, можно вычислить удельную поверхность дисперсной фазы

$$A_y = 3/a\rho = 3/(7 \cdot 10^{-8} \cdot 5300) = 8086 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Введение высокодисперсного порошка в жидкость и его равномерное распределение по всему объему дисперсной системы облегчается, если дисперсионная среда содержит в своем составе достаточное количество стабилизатора. В данной задаче он характеризуется только своим молярным объемом V_m . Этого достаточно для оценки диаметра молекулы стабилизатора, если считать, что они имеют сферическую форму

$$d \approx (V_m/N_A)^{1/3} = (0,04/6,02 \cdot 10^{26})^{1/3} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

ее посадочной площадки

$$s_o \approx d^2 = (8 \cdot 10^{-10})^2 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

и предельной мономолекулярной адсорбции стабилизатора

$$\Gamma_m = 1/s_o N_A = 1/(1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}) = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

Следует иметь в виду, что приведенная оценка диаметра молекулы стабилизатора завышена, поскольку молекулы реально применяемых стабилизаторов ближе по форме к стержням, а не к сферам. Если в дополнение к указанному молярному объему ввести еще один параметр молекул – анизотропию их формы $f = l/d$ – отношение длины l к поперечному размеру молекул, то результаты расчетов станут более точными за счет более корректного вычисления диаметра молекулы по формуле $d \approx (V_m/f N_A)^{1/3}$. Однако, для вычисления посадочной площадки и предельной адсорбции необходимо так же знать и структуру насыщенного мономолекулярного слоя. Об этом и других свойствах веществ, применяемых для стабилизации дисперсных систем и других целей, речь пойдет в следующей главе. Применительно к данной задаче достаточно принять во внимание, что длинные оси стержневидных молекул стабилизатора в насыщенном адсорбционном слое ориентированы перпендикулярно поверхности частиц, т.е. посадочная площадка молекулы определяется ее поперечным размером.

Стабилизаторы это органические соединения и в ориентировочных расчетах можно полагать, что анизотропия молекулы стабилизатора приближенно равна числу атомов углерода в молекуле. Это величины порядка 5-20. Принимая для примера $f=8$, находим

$$d \approx (V_m / f N_A)^{1/3} = [0,04 / (8 \cdot 6,02 \cdot 10^{26})]^{1/3} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

$$s_o \approx d^2 = (4 \cdot 10^{-10})^2 = 4,1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

$$\Gamma_m = 1 / s_o N_A = 1 / (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}) = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ кмоль/м}^2.$$

Предельная адсорбция стабилизатора на единицу массы дисперсной фазы X_m пропорциональна ее удельной поверхности: $X_m = A_y \Gamma_m$ и равна в данном случае

$$X_m = 8086 \cdot 4,0 \cdot 10^{-8} = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/кг.}$$

Эта величина определяет количество стабилизатора Q_m адсорбционно связанного с поверхностью всех частиц дисперсной системы:

$$Q_m = M X_m = 0,1 \cdot 3,27 \cdot 10^{-4} = 3,27 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль.}$$

и, следовательно, минимально количество стабилизатора в системе, необходимое для создания сплошного защитного слоя на всех частицах. Соответственно этому концентрация стабилизатора в растворе должна быть не меньше чем $c_{\min} = Q_m / V_L$.
Здесь

$$V_L = V - V_s = 3 \cdot 10^{-4} - 1,9 \cdot 10^{-5} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 - \text{объем жидкой фазы дисперсной системы, так что}$$

$$c_{\min} = 3,27 \cdot 10^{-5} / 2,8 \cdot 10^{-4} = 0,116 \text{ кмоль/м}^3 = \text{моль/л.}$$

Действительная концентрация должна быть несколько больше, так как для поддержания в системе адсорбционного равновесия в дисперсионной среде должно оставаться растворенное вещество. Эта концентрация достаточная для насыщения адсорбционного слоя. Она может быть и очень малой, если стабилизатор имеет высокую адсорбционную активность - константу адсорбционного равновесия.

К числу универсальных рецептурно-геометрических параметров дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой относится эффективный радиус частиц a_e и эффективная объемная доля дисперсной фазы ϑ_e . Эти два параметра отличаются от одноименных величин a и ϑ , поскольку размер частиц и их объемная доля увеличиваются за счет наличия на поверхности частиц слоя стабилизатора. При анизотропной форме молекул стабилизатора

$$a_e = a + l = a + fd = 7 \cdot 10^{-8} + 8 \cdot 2 \cdot 10^{-10} = 7,16 \cdot 10^{-8} \text{ м},$$

$$\partial_e = \partial(1 + l/a)^3 = 0,063(1 + 1,6 \cdot 10^{-9} / 7 \cdot 10^{-8})^3 = 0,067.$$

Этот эффект особенно заметен в коллоидных растворах – дисперсных системах с частицами нанометрового диапазона. Он, в частности, определяет предельно возможное содержание твердой фазы в коллоидном растворе при сохранении его текучести.

1.2 Рассчитать удельную поверхность дисперсного материала по изотерме адсорбции $X(P/P_s)$ паров бензола на его поверхности (таблица 1.2). Площадь, занимаемая молекулой бензола, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Таблица 1.2

P/P_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
$X \cdot 10^5$, кмоль/кг	1,49	3,48	4,72	5,68	6,63	7,93	10,10

Решение включает в себя проверку применимости к экспериментальным данным теории БЭТ. С этой целью уравнение изотермы адсорбции БЭТ (1.21) следует представить в линейной форме:

$$y = 1/k\Gamma_m + (k-1)x/k\Gamma_m, \text{ где } y = x/\Gamma(1-x) \text{ и } x = P/P_s.$$

Зависимость функции y от x , найденная по данным таблицы 1.2, представлена в таблице 1.3 и на графике рис. 1.13

Таблица 1.3

P/P_s	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46
$y \cdot 10^{-3}$, кг/кмоль	1,65	2,5	3,45	4,40	5,47	6,79	8,43

График позволяет визуально контролировать соответствие уравнения БЭТ представленным в таблице 1.2 экспериментальным данным. В данном случае экспериментальные точки хорошо ложатся на одну прямую, что означает хорошее соответствие эксперимента и уравнения. Из него можно графическим способом определить константы уравнения прямой $y = b_0 + b_1x$, которая при $b_0 = 1/k\Gamma_m$ и $b_1 = (k-1)/k\Gamma_m$ является линейную форму уравнения БЭТ.

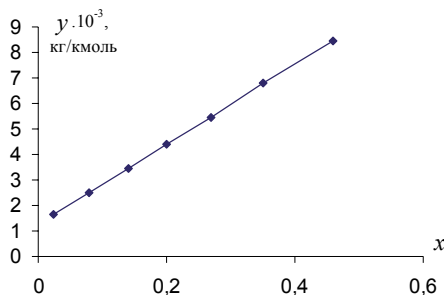


Рис.1.13 Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

По графику постоянная

$$b_0 = 1,24 \cdot 10^3 \text{ кг/кмоль}$$

это отрезок, который отсекает прямая на оси y при её продолжении до пересечения с этой осью, и

$$b_1 = (8,43 - 1,65) \cdot 10^3 / (0,46 - 0,024) = 15,8 \cdot 10^3 \text{ кг/кмоль}$$

- тангенс угла наклона графика.

Для вычисления этих коэффициентов можно так же воспользоваться методом наименьших квадратов. При этом отпадает надобность в построении графика. Этот метод предпочтителен при обработке результатов измерений на компьютере, поскольку все операции могут быть автоматизированы. Они включают вычисление произведения xy , квадрата аргумента x^2 для каждой экспериментальной точки, сумм Σx , Σy , Σxy , Σx^2 по всем N экспериментальным точкам и общего делителя $Det = N \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2$. Результаты вычислений сведены в таблицу 1.4. При числе экспериментальных точек $N=7$ делитель

$$Det = 7 \cdot 0,4724 - (1,524)^2 = 0,99$$

Коэффициенты b_0 и b_1 уравнения прямой $y = b_0 + b_1 x$ вычисляются по формулам:

$$b_0 = (\Sigma y \Sigma x^2 - \Sigma x \Sigma xy) / Det, \quad b_1 = (N \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y) / Det$$

$$b_0 = 1264 \text{ кг/кмоль}$$

$$b_1 = 15642 \text{ кг/кмоль}$$

Таким образом, $1/k\Gamma_m = 1264$ и $(k-1)/k\Gamma_m = 15642$. Решение системы двух уравнений

$\{b_0=1/k\Gamma_m, b_1=(k-1)/k\Gamma_m\}$ относительно Γ_m дает

$$\Gamma_m = (b_0 + b_1)^{-1}$$

откуда

$$\Gamma_m = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/кг}$$

и удельная поверхность дисперсного вещества:

$$A_y = s_0 \Gamma_m N_A = 49 \cdot 10^{-20} \cdot 5,9 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{26} = 17450 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Таблица 1.4

№	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
x	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,46	1,524
y , кг/кмоль	1650	2499	3449	4400	5466	6790	8434	32690
xy , кг/кмоль	40	200	483	880	1455	2377	3878	9334
$x^2 \cdot 10^3$	0,576	6,40	19,6	40	70,8	123	212	473,6

Литература

1. Фридрихсберг Д.Ф. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия. 1984. С. 368
2. Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под ред. Барановой В.И. – М.: Высшая школа. 1989. С. 288.
3. Библик Е.Е. ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 6. С. 916-920
4. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – М. ИЛ. 1963. С. 292

2. Основы термодинамики поверхности

2.1 Фундаментальное уравнение

Фундаментальное уравнение термодинамики выражает закон сохранения энергии: изменение энергии системы равно сумме энергий, переданных ей различными воздействиями:

$$dU = \sum_1^k X_i dx_i \quad (2.1)$$

Здесь X_i и x_i - параметры состояния системы, причем X_i - интенсивные параметры, или обобщенные силы, действующие на систему, и x_i - экстенсивные параметры (обобщенные координаты), характеризующие состояние системы.

Уравнения термодинамики можно рассматривать как обобщение некоторых уравнений и законов механики, а так же и связанных с ними понятий. Прежде всего, это относится к понятиям силы, координаты, энергии, работы. Работа определяется как произведение Fdl силы F на изменение dl сопряженной с данной силой координаты l . Совершенная силой работа может запасаться в теле (объекте), над которым совершена работа, в виде его потенциальной энергии U . При изменении координаты сила может оставаться постоянной (например, сила веса тела F_g , если совершается работа $U=Fh$ его подъема на некоторую высоту h), а может изменяться (например, сила растяжения пружины F_d). В последнем случае актуальна задача нахождения зависимости силы от координаты (в данном случае от длины пружины l), которая в общем случае может оказаться не столь простой и очевидной, как в случае пружины, например, зависеть не только от собственной сопряженной координаты, но и от других координат или сил. Упомянутая зависимость есть ни что иное, как уравнение состояния объекта, причем оно может быть представлено и в форме зависимости энергии от координаты и в других формах. Примерами немеханических сил и связанных с ними (сопряженных) координат могут служить электрический потенциал U_e и заряд конденсатора q , напряженность магнитного поля H_m и индуцированный им магнитный момент тела J . Еще один важный пример механической и одновременно типично термодинамической пары сопряженных параметров сила-координата является давление P и объем газа V .

Природа и физический смысл некоторых термодинамических параметров интуитивно или по аналогии с механикой известен и понятен. Таково, например, давление и объем тела (газа). Смысл же других параметров не столь прозрачен. К их числу относится энтропия S и химический потенциал μ . Дальнейшее изложение направлено не столько на выяснение физического смысла этих понятий, сколько на обоснование их необходимости и выяснение эмпирического смысла. Эмпиризм в науке не всегда считается ее позитивной стороной, но термодинамика - это наука эмпирическая в своей сути. Эмпирический, теоретический или какой то иной подход к проблеме требует в первую очередь введения однозначного определения смысла и численного значения тех величин и понятий, которыми придется оперировать при описании той или иной закономерности. Проблема в наличии общего согласия (или соглашения) в том, что значит "определить смысл" той или иной величины. Такое согласие, по всей вероятности, отсутствует, хотя нет иной альтернативы кроме как согласится с тем, что **определить смысл некоторой величины это значит указать как ее выразить через другие величины, смысл которых известен**. В частности, это значит указать закон (уравнение, формулу) в которую определяемая величина входит наряду с известными величинами. Примером может служить второй закон механики, служащий определением понятия "масса тела", закон Ома, служащий определением понятия "электрическое сопротивление" и так далее. Этот же принцип может быть положен в основу определения смысла упомянутых выше понятий: энтропии и химического потенциала (i -того компонента системы). Уравнение (2.1) как раз для этого и предназначено.

Каждой силе X_i соответствует одна, сопряженная с ней координата x_i , так что в уравнении (2.1) k – это число пар таких сопряженных параметров. Любая из обобщенных сил X_i изменяет энергию системы на величину $dU_i = X_i dx_i$ в том и только в том случае, если ее действие вызывает изменение сопряженной координаты x_i . Это, как уже отмечалось, может быть сила тяжести и высота, сила сжатия (или растяжения) пружины и ее длина, потенциал и заряд конденсатора, а в простейшей термодинамической системе - газе - его давление P и объем V , а также температура T и некоторый сопряженный с ней экстенсивный параметр (координата) S , который получил название "энтропия". Таким образом, энтропия вводится, как сопряженный с температурой параметр,

предназначенный для того, что бы можно было отразить те изменение состояния системы (газа), которые возникают при передаче системе некоторого количества энергии $dQ = Tds$ в форме теплоты Q . Этого определения энтропии достаточно, что бы, не вдаваясь в физический смысл величины s , корректно использовать ее в уравнениях, описывающих равновесие и обратимые изменения состояния термодинамической системы [1].

Подобным же образом может быть определен смысл химического потенциала μ_i некоторого i -того компонента термодинамической системы. Он является параметром (обобщенной силой), сопряженным с количеством n_i данного компонента в системе. Состояние системы, в частности ее энергия U , может быть изменена на величину $dU_i = \mu_i dn_i$ путем увеличения (или уменьшения) количества n_i содержащегося в ней i -того компонента или на величину $dU = \sum \mu_i dn_i$ при изменении содержания каждого из k компонентов системы. Физический смысл параметра μ_i при этом достаточно очевиден – это удельная энергия компонента при тех условиях, при которых он уже присутствует в системе. Здесь и далее символ суммирования \sum без указания под ним и над ним пределов суммирования означает, что оно проводится по всем k компонентам системы. Важно, что изменить содержание только одного компонента можно только его подводом (или отводом) извне, тогда как изменение содержания нескольких компонентов может произойти за счет их взаимных превращений (химической реакции) внутри системы.

В общем случае силы зависят от координат и при наличии уравнения состояния системы могут быть через них однозначно выражены, после чего в уравнении (2.1) останутся только k координат. Тогда оно в принципе может быть проинтегрировано, поэтому полная энергия системы (или внутренняя энергия системы, если не учитывать ее энергию во внешних полях и кинетическую энергию движения всей системы в целом) может быть представлена как однозначная функция координат:

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (2.2)$$

Согласно (2.2) полный дифференциал энергии будет

$$dU = \sum_1^k \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (2.3)$$

Из сравнения (2.1) и (2.3) следует, что

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial x_i} \quad (2.4)$$

Эта формула выражает важное свойство внутренней или полной энергии - ее частные производные по координатам равны сопряженным с этими координатами обобщенным силам, т.е. силы могут быть вычислены, если известна зависимость полной энергии от экстенсивных параметров x_i . Если при изменении размера (массы) системы в λ раз в то же число раз изменяется ее энергия U и координаты x_i , то это означает постоянство X_i при изменении x_i , что позволяет проинтегрировать (2.1) и получить формулу

$$U = \sum_1^k X_i x_i \quad (2.5)$$

Если далее изменить энергию на ту же величину dU , что и в уравнении (2.1), но, не фиксируя величины X_i , т.е. не принимая мер по стабилизации температуры, давления и так далее в ходе процесса вызывающего указанное изменение энергии, то тогда, согласно (2.5),

$$dU = \sum_1^k X_i dx_i + \sum_1^k x_i dX_i \quad (2.6)$$

Из сравнения (2.1) и (2.6) следует, что в процессах, когда обобщенные силы не остаются постоянными, они не могут изменяться произвольно - между их изменениями имеется связь, выражаемая уравнением Гиббса-Дюгема

$$\sum_1^k x_i dX_i = 0 \quad (2.7)$$

Имеется ряд наглядных механических аналогов этого уравнения, например, третий закон механики Ньютона (сила действия равна силе противодействия) или закон рычага (усилия на концах рычага обратно пропорциональны длинам его плеч).

Внутренняя энергия U может быть так же представлена как функция интенсивных (X_i) или смешанных (X_i и x_j) параметров. При этом она теряет свойства, выражаемые формулой (2.4).

Функции состояния, частные производные от которых по параметрам - интенсивным или экстенсивным позволяют вычислить сопряженные с ними параметры состояния называются характеристическими функциями. Другое ценное свойство характеристических функций состоит в том, что работа обратимого процесса выражается через изменение этих функций независимо от пути, по которому совершается процесс. Функции с такими свойствами называются термодинамическими потенциалами. В состоянии равновесия термодинамический потенциал имеет экстремальную величину.

Вид характеристической функции Ψ определяется условиями, которые наиболее удобно контролировать и регулировать в том или ином процессе. В общем случае среди них будет f обобщенных сил X_i , где $i = 1, 2, \dots, f$ и $k-f$ координат x_j , где $j = f+1, f+2, \dots, k$ т.е.

$$\Psi = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_f, x_{f+1}, x_{f+2}, \dots, x_k) \quad (2.8)$$

Полный дифференциал любой функции выражается через ее частные производные по всем независимым переменным, так что

$$d\Psi = \sum_1^f \frac{\partial \Psi}{\partial X_i} dX_i + \sum_{f+1}^k \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} dx_i \quad (2.9)$$

В этом уравнении сумма, содержащая дифференциалы обобщенных сил, является частью полного дифференциала дополнительной функции $\sum_1^f X_i x_i$. В ее полном дифференциале

$$d\left(\sum_1^f X_i x_i\right) = \sum_1^f X_i dx_i + \sum_1^f x_i dX_i$$

справа не хватает суммы $\sum_{f+1}^k X_i dx_i$ для образования полного дифференциала внутренней энергии (2.1). Добавление этой суммы к левой и правой части дифференциала дополнительной функции дает:

$$d\left(\sum_1^f X_i x_i\right) + \sum_{f+1}^k X_i dx_i = dU + \sum_1^f x_i dX_i$$

или после перегруппировки

$$d\left(U - \sum_1^f X_i x_i\right) = -\sum_1^f x_i dX_i + \sum_{f+1}^k X_i dx_i \quad (2.10)$$

Слева стоит полный дифференциал, т.е. величина под знаком дифференциала представляет собой некоторую функцию состояния, а поскольку правая часть содержит дифференциалы именно тех параметров, которые были выбраны в (2.8) как независимые переменные функции Ψ , то она и есть искомым термодинамический потенциал

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_f, x_{f+1}, x_{f+2}, \dots, x_k) = U - \sum_1^f X_i x_i \quad (2.11)$$

а правая часть уравнения (2. 10) – его полный дифференциал:

$$d\Psi = -\sum_1^f x_i dX_i + \sum_{f+1}^k X_i dx_i \quad (2.12)$$

Из сравнения (2.9) и (2.12) видно, что

$$x_i = - \frac{\partial \Psi}{\partial X_i}, \quad X_i = \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \quad (2.13)$$

В частном случае $f=0$ (2.12) переходит в (2.1) и $\Psi = U$.

2.2 Термодинамика гетерогенных систем. Адсорбция

В отсутствие электромагнитных полей и в пренебрежении действием сил тяжести состояния гетерогенной системы определяется объемами фаз v_j , энтропией системы S , составом (числом молей n_i компонентов), величиной межфазной поверхности A и сопряженными с ними интенсивными параметрами - давлениями P_j в фазах, температурой T , химическими потенциалами μ_i компонентов и поверхностным натяжением σ на межфазных границах. Индекс j относится разным фазам, а i – к компонентам. В дальнейшем будут рассматриваться двухфазные гетерогенные системы. Сопряженная с энтропией обобщенная сила – температура одинакова во всех фазах и для всех компонентов, поэтому далее будет фигурировать суммарная энтропия системы. Так же всегда выполняются условия: $v = v_1 + v_2$, $d v = d v_1 + d v_2$

В системах с плоской границей между фазами давления P_j в фазах одинаковы, а в случае искривленной межфазной границы давление во внутренней (дисперсной) фазе P_1 больше на величину капиллярного давления P_k , чем во внешней фазе P_2 (среде). Фундаментальное уравнение (2.1) при наличии искривленной межфазной границы примет вид:

$$dU = -P_1 d v_1 - P_2 d v_2 + T d s + \sigma d A + \sum \mu_i d n_i \quad (2.14)$$

Здесь и далее в знаке суммирования для краткости будут опускаться пределы суммирования, если, как в данном случае, оно распространяется на все k

компонентов системы. В случае плоской границы $P_1 = P_2 = P$ и $-P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = -PdV$.

В отсутствие межфазных границ

$$dU = -PdV + Tds + \sum \mu_i dn_i \quad (2.15)$$

Внутренняя энергия в этих двух случаях будет соответственно

$$U = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + Ts + \sigma A + \sum \mu_i n_i \quad (2.16)$$

$$U = -PV + Tds + \sum \mu_i n_i \quad (2.16a)$$

а уравнение (2.7) Гиббса-Дюгема для гетерогенной системы с искривленными границами принимает следующий вид:

$$-V_1 dP_1 - V_2 dP_2 + sdT + Ad\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.17)$$

В случае плоской границы

$$-VdP + sdT + Ad\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.18)$$

В гомогенной системе ($A = 0$)

$$-VdP + sdT + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.18a)$$

В идеализированной (гипотетической) гетерогенной системе поверхностное натяжение, как работа деформации поверхностного слоя с особыми механическими свойствами (нарушением закона Паскаля), отсутствует. Для такой системы приведенные выше уравнения не будут содержать слагаемых σA , σdA , $Ad\sigma$. В частности, вместо уравнения (2.18) следует записать

$$-VdP + s^h dT + \sum n_i^h d\mu_i = 0 \quad (2.19)$$

где верхний индекс h указывает на принадлежность величины к гипотетической системе. Вычтя (2.19) из (2.18), получим

$$s^a dT + A d\sigma + \sum n_i^a d\mu_i = 0 \quad (2.20)$$

Здесь $s^a = s - s^h$ и $n^a = n - n^h$ - поверхностные избытки энтропии и компонента в гетерогенной системе. Гипотетическая система имеет тот же объем, что и реальная, поэтому в (2.20) слагаемое типа $v dP$ отсутствует.

В случае искривленной межфазной границы уравнение Гиббса-Дюгема для идеализированной системы совпадает с (2.19), поэтому, вычитая его из (2.17), получим:

$$-v_1 dP_k + s^a dT + A d\sigma + \sum n_i^a d\mu_i = 0 \quad (2.21)$$

Вид первого слагаемого $(-v_1 dP_k)$ определяется условием сопряжения по давлению реальной системы с окружающей средой. В данном случае принято, что контролируется давление P_2 в среде (фазе 2) тогда давление P_1 в дисперсной фазе 1 повышено вследствие кривизны поверхности на величину капиллярного давления P_k . Соответственно этому $v_1 dP_1 + v_2 dP_2 = v dP_1 + v_1 dP_k$, где $v = v_1 + v_2$, что и приводит к уравнению (2.21). Вопрос о сопряжении по давлению идеализированной системы или реальной системы с плоскими межфазными границами не возникает в силу равенства давлений во всех фазах.

Деление всех слагаемых уравнения (2.20) на площадь межфазной границы A дает удельную (на единицу поверхности) избыточную энтропию гетерогенной системы $S=s/A$ и адсорбцию $\Gamma_i = n_i^a / A$ i -того компонента этой системы. Уравнение Гиббса-Дюгема (2.20), представленное через эти параметры

$$d\sigma + S dT + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (2.22)$$

называется адсорбционным уравнением Гиббса [2], а при постоянной температуре

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.23)$$

оно называется уравнением изотермы адсорбции Гиббса.

Для двухкомпонентного раствора

$$d\sigma = - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

это уравнение можно решить, если адсорбцию одного из компонентов (Γ_1) относить к такому положению поверхности, разделяющей фазы, которое является эквимолекулярным по отношению к другому компоненту (растворителю), т.е. если принять, что $\Gamma_2 = 0$. В этом случае отпадает надобность в индексах, так что $\Gamma = \Gamma_2$ и $\mu = \mu_2$. Если считать смесь (раствор) 1 и 2 компонентов идеальной, т.е. что $\mu = \mu_0 + RT \ln c$, где c - концентрация растворенного вещества и μ_0 - его стандартный потенциал, то уравнение изотермы адсорбции Гиббса приобретает пригодный для практических вычислений вид:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (2.24)$$

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса (2.24), как и всякие другие термодинамические уравнения, пригодно только для преобразования одной зависимости, получаемой, как правило, экспериментально, в другую. В данном случае конкретный вид изотермы адсорбции $\Gamma(c)$ определяется зависимостью натяжения от концентрации раствора, поэтому обсуждение полученного результата можно продолжить только при наличии данных о натяжении растворов.

2.3 Равновесие в системе жидкость/пар

Каждую каплю или всю их совокупность можно считать самостоятельной однофазной термодинамической системой. Наличие сферической границы в этом случае отражает условие сопряжения жидкой фазы 1 с окружающей средой,

каковой является фаза 2. Действие поверхностного натяжения на жидкую фазу в таком случае сводится только к увеличению давления в жидкой фазе на величину $P_k = 2\sigma / r$, по сравнению с равновесным давлением P в фазе 2. Уравнение Гиббса-Дюгема для жидкой фазы будет то же, что для гомогенной системы (2.15). Тогда при постоянстве температуры $v dP = n_1 d\mu$ или $d\mu = v_m dP$ т.к. v / n_1 есть мольный объем вещества жидкой фазы v_m . При изменении радиуса капли r давление в капле изменится на величину равную изменению капиллярного давления $dP = 2\sigma (dr / r^2)$. Интегрирование уравнения $d\mu = -2\sigma v_m (dr / r^2)$ в пределах от $r = \infty$ (плоская граница фаз) до некоторой конечной величины r дает приращение химического потенциала жидкого вещества при равновесном переходе жидкости из сплошного состояния в капельное

$$\mu - \mu_s = 2\sigma v_m / r = v_m P_k \quad (3.25)$$

Здесь μ - химический потенциал в дисперсном (капельном) состоянии и μ_s - в сплошном состоянии. Если газовую фазу считать идеальной, то в ней $\mu = \mu_0 + RT \ln P$.

В состоянии равновесия жидкости и пара P есть давление насыщенного пара P_r над искривленной поверхностью капель. Химические потенциалы в обеих фазах равны, следовательно, в формуле (2.25) $\mu = \mu_0 + RT \ln P_r$ и $\mu_s = \mu_0 + RT \ln P_s$, где P_s - давление насыщенного пара P_s над плоской поверхностью жидкости. Из равенства химических потенциалов в паре и жидкости вытекает, следовательно, соотношение между упругостями насыщенных паров над плоской и искривленной поверхностями (уравнение Кельвина)

$$RT(\ln P_r - \ln P_s) = v_m P_k \quad \text{или}$$

$$P_r = P_s \exp(v_m P_k / RT) = P_s \exp(2\sigma v_m / RT r) \quad (2.26)$$

В случае вогнутой поверхности жидкости (газовые пузыри в жидкости) кривизна поверхности K имеет обратный знак ($K = -2 / r$) и тогда упругость пара в газовых полостях понижена до величины $P_s \exp(-2\sigma v_m P_k / RT r)$. В общем случае

$$P_r = P_s \exp(K\sigma v_m / RT) \quad (2.27)$$

где K и P_k в (2.26) могут быть или положительны или отрицательны.

2.4 Работа образования поверхности

Работа определяется в термодинамике как форма обмена энергией между термодинамической системой и внешней средой. Энергия является в этом смысле внутренним параметром и не входит в число обобщенных координат, учитываемых при вычислении работы. В связи с этим уравнение (2.1) может быть представлено в форме $dU = DW + DQ$, где DW - элементарная работа процесса и DQ энергия, переданная в форме теплоты. Знак D означает, что DW и DQ не являются полными дифференциалами, т.е. приращения функций зависят от условий, при которых совершается процесс. Условия протекания процесса, т.е. набор параметров состояния, которые при этом контролируются или регулируются, определяют, как уже отмечалось, вид характеристической функции состояния, через которую может быть выражена работа обратимого процесса. С математической точки зрения, контролируемые параметры - это параметры, выбранные в качестве независимых переменных, характеризующих состояние системы и изменение ее состояния на всех этапах осуществления процесса. Число независимых переменных равно числу степеней свободы системы, которое определяется правилом фаз Гиббса. Это число меньше, чем количество параметров состояния, через которые можно описать состояние системы, на число дополнительных связей, налагаемых на систему, т.е. на число уравнений, связывающих между собой параметры состояния.

Подавляющее большинство процессов в термохимических системах (системах, которые могут обмениваться энергией только через механическую работу, массообмен, теплообмен) контролируется составом, температурой, и

объемом или составом, температурой и давлением. Соответственно этому характеристическими будут для гомогенных систем функции $F(T, v, n_i)$ и $G(T, P, n_i)$, а для гетерогенных систем - те же функции $F(T, v_j, n_i, A)$, $G(T, P_j, n_i, A)$, но с расширенным набором параметров. Здесь n_i - число молей i -тых компонентов в системе v_j, P_j - объемы и давления j -тых фаз, A - площадь межфазных границ.

Согласно (2.11), (2.12), и (2.16) для гомогенных систем

$$F(T, v, n_i) = U - Ts = -Pv + \sum \mu_i n_i \quad (2.28)$$

$$dF(T, v, n_i) = -sdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$G(T, v, n_i) = U - Ts + Pv = -Pv + \sum \mu_i n_i$$

$$dG(T, v, n_i) = -sdT + vdP + \sum \mu_i dn_i$$

Для гетерогенной двухфазной системы

$$F(T, v_j, n_i, A) = U - Ts = -P_1 v_1 - P_2 v_2 + \sigma A + \sum \mu_i n_i \quad (2.29)$$

$$dF(T, v_j, n_i, A) = -sdT - P_1 dv_1 - P_2 dv_2 + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i$$

$$G(T, P_j, n_i, A) = U - Ts + P_1 v_1 + P_2 v_2 = -P_k v_1 + \sigma A + \sum \mu_i n_i$$

$$dG(T, P_j, n_i, A) = -sdT - P_k dv_1 + vdP_2 + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i$$

Следует отметить, что в отличие от потенциала Гельмгольца F (свободной энергии Гельмгольца) потенциал Гиббса $G = F + P_j v_j$ (свободная энергия Гиббса) определяется для гетерогенной системы неоднозначно. Дело в том, что при наличии искривленных границ давления P_j отличаются в разных фазах на величину капиллярного давления P_k и тогда в качестве независимой переменной следует брать давление в одной из фаз. Легче контролировать давление P_2 во внешней фазе 2 (дисперсионной среде) и, следовательно, целесообразно его использовать как фактическую независимую переменную характеристической функции, что и отмечено соответствующим индексом в уравнении (2.29) для dG . Сопряженной с этим давлением координатой выбран

общий объем системы $V = V_1 + V_2$. Внутренняя фаза 1 имеет при этом избыточный запас механической энергии благодаря повышенному давлению в этой фазе, что и отражает слагаемое $P_k dV_1$. В формуле (2.16) присутствуют слагаемые $-P_1 V_1 - P_2 V_2$, а в процедуре вычисления G по правилу (2.11) из них следует вычесть величину $-P_2(V_1 + V_2)$, что и дает в (2.29) член $-P_k V_1$, т.к. $P_1 = P_2 + P_k$. Процедура вычисления dG по правилу (2.12) с учетом тех же соотношений между объемами фаз и давлениями в фазах дает указанный в (2.29) результат. В случае гетерогенных систем с плоской межфазной границей из уравнений (2.29) исключаются величины, содержащие P_k .

Величины P_k и A не являются независимыми. Та и другая определяются при фиксированном объеме V_1 дисперсной фазы 1 размером частиц a в соответствии с известными формулами. Это пример упомянутого выше снижения числа степеней свободы по сравнению с числом независимых переменных гетерогенной системы. Разумеется, что в термодинамических формулах, предназначенных для конкретных расчетов параметры P_k и A , должны быть выражены через a .

Формулы (2.29) позволяют, прежде всего, уточнить определение натяжения σ межфазной границы как работы образования поверхности в обратимых процессах:

$$\sigma = (dF/dA)_{T, V, ni} = (dG/dA)_{T, P_2, V_1, ni} \quad (2.30)$$

или

$$\sigma = (dG/dA)_{T, P, ni} \quad (2.30s)$$

в случае плоской границы.

Фактически в разнообразных реальных процессах, связанных с изменением площади границ, не всегда удастся или невозможно поддерживать постоянство указанных в (2.30) и (2.30s) параметров состояния, поэтому, в частности, работа упомянутого процесса не обязательно совпадет с работой изменения поверхности σdA . Типичными примерами таких процессов являются диспергирование жидкости и конденсация пара.

Диспергирование сплошной жидкой фазы 1 на капли радиусом a сопровождается ростом межфазной поверхности A и, согласно формуле Лапласа, увеличением давления P_1 в жидкой фазе, т.е. изменением состояния объемной фазы 1, которое может быть выражено через изменение ее химического потенциала μ . При наличии равновесия жидкости с газовой фазой на ту же величину изменится и химический потенциал в газовой фазе. Последний в случае идеальной газовой фазы легко связать с давлением P_2 в этой фазе (2.27).

Если в качестве независимых параметров принять A и v (при постоянстве T и n), то трудно будет выбрать какую-либо предпочтительную величину конечного объема, который должна занять система после увеличения давления в газовой фазе при диспергировании, т.е. работа диспергирования при переменном объеме может быть произвольной и потому не представляет интереса. При контроле параметров A и P_2 и постоянстве T и n работа диспергирования W_d равна изменению энергии Гиббса гетерогенной системы ΔG . Полагая, что в исходном монолитном состоянии жидкой фазы можно пренебречь ее поверхностной энергией σA и капиллярным давлением, из (2.29) при $v = \text{const}$ получим:

$$W_d = \Delta G = -P_k v_1 + \sigma A + n \Delta \mu$$

Согласно (2.25) $\Delta \mu = P_k v_m$. Если далее принять, что $n = n_1$, что вполне приемлемо в случае малолетучей жидкости, то тогда $n \Delta \mu = P_k v_1$, что дает при постоянстве T , v и n

$$W_d = \sigma A \quad (2.31)$$

При получении капель из газовой фазы необходимо перевести пар в метастабильное состояние (пересыщенный пар). Из него система может самопроизвольно перейти в гетерогенное состояние, которое не обязательно окажется устойчивым. Представляет интерес работа W_z этого перехода, т.к. именно от нее зависят параметры образующейся гетерогенной системы при

заданном пересыщении гомогенной системы. Например, число q возникающих путем флуктуации плотности пара зародышей новой фазы связано с работой образования зародыша W_z законом Больцмана

$$q = q_0 \exp (- W_z / kT) \quad (2.32)$$

где q_0 - константа, имеющая смысл вероятности образования зародыша того же размера при $W_z = 0$, т.е. за счет чисто случайного попадания нужного числа частиц в элемент объема, численно равный объему будущего зародыша. Объем и работа образования зародыша определяются при прочих равных условиях размером зародыша, поэтому в формуле (2.32) константы q_0 и W_z не являются независимыми величинами.

Как и в предыдущей задаче выберем в качестве независимой переменной давление (давление в газовой фазе при переходе системы в гетерогенное состояние). Тогда работа образования капли W_z равна изменению энергии Гиббса ΔG . Гомогенная пересыщенная система с фиксированным количеством вещества n в ней характеризуется, согласно (2.28), химическим потенциалом μ , а гетерогенная - вообще говоря, другой величиной потенциалов обеих фаз μ_1 и μ_2 , а также согласно (2.29) некоторым величинам P_k , v_1 и A . При $n = \text{const}$, вычитание (2.28) из (2.29) дает:

$$\Delta G = - P_k v_1 + \sigma A + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 - \mu n$$

При равновесии $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $v_1 = Aa/3$ и согласно (2.25) $P_k v_1 = 2\sigma A/3$ поэтому

$$\Delta G = \sigma A/3 + (\mu_2 - \mu)n \quad (2.33)$$

Индексы 1 и 2 относятся к конденсированной и газовой фазе соответственно, μ - химический потенциал, n - число моль газовой фазы исходной гомогенной системы.

В самом начале процесса конденсации в большом объеме пересыщенного пара образуется небольшое число капель новой фазы, поэтому химический потенциал μ (давление пара) остается практически неизменным, т.е. $\mu_2 = \mu$ и тогда из (2.33) получается классическая формула Гиббса для работы образования новой фазы

$$W_z^0 = \sigma A/3 \quad (2.34)$$

Количество вещества в новом агрегатном состоянии (жидкости в данном случае) здесь представлено только площадью A поверхности новой фазы. Так как механическая работа, необходимая для увеличения поверхности при неизменности других параметров состояния равна σA , то при конденсации пара часть этой работы $2\sigma A/3$ совершается за счет внутренних ресурсов – энергии конденсации части пересыщенного пара. Остальная часть работы $\sigma A/3$ приходится на работу внешних сил над системой.

Формула (2.34) не дает ответа на вопрос о размере и устойчивости образующихся капель по отношению к возможному самопроизвольному их росту или испарению. Ответ на этот вопрос следует из рассмотрения эволюции системы из капель и пара, которая может быть неравновесной в условиях постоянства объема, температуры и количества вещества в системе. Зародыши новой фазы возникают как результат флуктуаций концентрации пара, которые возрастают по мере приближения системы к условиям сосуществования двух фаз. Размер зародышей различен, как и их летучесть P_r (давление насыщенного пара). Она определяется формулой Кельвина (2.26). Мелкие капли с упругостью большей, чем давление пересыщенного пара в системе будут испаряться. Крупные капли окажутся в пересыщенном по отношению к ним паре и, следовательно, будут увеличиваться в размере за счет конденсации на них пара и только капли некоторого критического радиуса a_c с упругостью пара равной давлению пара неравновесной гетерогенной системы будут находиться в состоянии неустойчивого равновесия. Оно неустойчиво т.к. небольшие флуктуации размера капель в ту или иную сторону приведут к их испарению или росту. Тот и другой процесс, как протекающий самопроизвольно, сопровождается убылью свободной

энергии. Таким образом, образованию капель критического размера отвечает максимуму приращения свободной энергии или максимуму работы образования зародышей новой фазы (капель жидкости). Размер этих капель определяется той же формулой Кельвина (2.26), в которой нужно положить $P_r = P_2$ - давлению пара в гетерогенной системе. Проблема в том, что его невозможно предсказать на основе оговоренных выше условий. Однако, в самом начале процесса конденсации число образовавшихся капель настолько мало, что можно пренебречь изменением давления пересыщенного пара и тогда $P_r = P_2 = P$. В общем же случае давление P_2 определяется количеством вещества n_2 , оставшегося в газообразном состоянии после образования капель. Поэтому, как минимум, необходимо определить долю общего объема исходной системы, приходящегося на одну каплю новой фазы или, что то же самое, число таких капель во всей системе. Эта задача пока не имеет решения, по крайней мере, в приемлемой для технологии форме, но можно ориентироваться на достаточно очевидные качественные критерии при определении условий, способствующих получению нужного результата.

При постоянстве объема системы образование, испарение и увеличение размера капель будут сопровождаться, соответственно, уменьшением, увеличением и снижением давления пара в газовой фазе. Величина этих эффектов существенно зависит от соотношения между объемом пара v_2 и жидкости v_1 в системе. Очевидно, что при малом объеме пара, приходящемся на одну каплю, ее испарение или рост t сильно повысит или соответственно понизит давление в газовой фазе, что прервет процесс испарения или конденсации пара на каплях. В таких условиях размер капель стабилизируется, равновесие в системе капли - пар становится устойчивым. В обратном случае ($v_2 \gg v_1$) испарение и конденсация практически не меняют давление в газовой фазе, и система будет неустойчивой в отношении неограниченного увеличения размера капель. Таким образом, возникновение большого числа зародышей новой фазы в пересыщенной гомогенной системе благоприятствует образованию высокодисперсной гетерогенной системы. Практически это осуществимо созданием очень сильного пересыщения. Оно сравнительно легко достигается при химическом синтезе трудно растворимых веществ из концентрированных растворов исходных реagensов.

В природе и технике широко распространено гетерогенное образование новой фазы. Оно, например, играет основную роль в получении тонкопленочных изделий микроэлектроники методом вакуумного напыления, электрохимическими и другими методами, в метеорологии и т.д. Формула Гиббса (2.34) может быть записана в таком виде $W_z = \sigma v/a$, что она будет относиться и к работе образования зародыша новой фазы W_z^s на поверхности твердого тела (на подложке):

$$W_z^s = \sigma v/a \quad (2.35)$$

где v - объем зародыша в форме линзы, a - радиус кривизны ее поверхности на границе с паром, σ - натяжение границы жидкость - пар. Так как при одинаковом радиусе a сферической капли и линзы, лежащей на плоской поверхности, объем последней меньше, то соответственно снижается и работа образования зародыша на поверхности. При постоянстве объема линзы работа конденсации тем меньше, чем меньше краевой угол смачивания Θ . Приняв во внимание геометрические соотношения, связывающие v , a и Θ можно получить формулу Фольмера

$$W_z^s = W_z^0 (1/2 - 3\cos\Theta/4 + \cos^3\Theta/4) \quad (2.36)$$

В пределах $\Theta \rightarrow 0$ и $\Theta \rightarrow \pi$ она дает $W_z^s = 0$ и $W_z^s = W_z^0$ соответственно. В действительности при $\Theta \rightarrow 0$ существенную роль начинает играть линия соприкосновения трех фаз (длина L периметра смачивания). По аналогии с плоской границей раздела фаз она характеризуется линейным натяжением λ . По этой причине при $\Theta = 0$ (полное смачивание) $W_z^s = \lambda L/2$. Роль линейного натяжения периметра может быть существенной в высококонцентрированных пенах и эмульсиях, где общая длина линий контакта фаз (ребер двухгранных углов) достигает большой величины. Следует иметь в виду, что при наличии неограниченной поверхности и полного смачивания растекание идет действительно неограниченно, т.е. равновесие в системе не достижимо.

2.5 Термодинамика тонких пленок

Если одна из подвижных (флюидных) фаз (газ, жидкость) или ее часть находится в состоянии тонкой пленки, то для термодинамического описания такой системы необходимо ввести еще одну пару сопряженных параметров, с помощью которых можно выразить работу изменения толщины пленки $dW = - \Pi dh$. Один из этих параметров h - толщина пленки, а второй - Π - ее расклинивающее давление. Расклинивающее давление это удельная (на единицу площади одной из сторон пленки) нормальная к границе пленки внешняя по отношению к системе сила, которую необходимо приложить для обеспечения неизменности толщины пленки. Сила считается положительной, если она противодействует самопроизвольному увеличению толщины пленки и отрицательной - в обратном случае.

Сила, стабилизирующая толщину пленки, часто возникает за счет взаимодействия фаз в данной термодинамической системе, т.е. не является по отношению к ней внешней. Примером могут служить равновесные пленки. В них расклинивающее давление равно нулю.

Гидростатическая интерпретация расклинивающего давления пленки $\Pi = P_h - P$, представляет его как разницу гидростатических давлений в пленке (в щели) P_h и давления в P в той фазе, продолжением которой является пленка.

Расклинивающее давление пленки формируется с участием той субстанции, из которой она состоит, и ограничивающих ее фаз, поэтому даже мысленное их отбрасывание для выделения одной из составляющих давления пленки не во всех случаях корректно. В дальнейшем изложении эта позиция выразится в том, что будут рассматриваться примеры, где одна из сил может без сомнений считаться внешней по отношению к рассматриваемой системе, или в том, что будет делаться предупреждение о разделении общего расклинивающего давления на якобы независимые слагаемые (теория ДЛФО).

Пусть система состоит из однокомпонентной флюидной фазы, имеющей объем v при давлении P , в которую погружены две пластины, разделенные плоскопараллельным зазором толщиной h . Площадь одной стороны пластины

равна A . На пластины кроме всестороннего давления P действует внешняя сила $f = \Pi A$, обеспечивающая постоянство указанной толщины пленки.

Фундаментальное уравнение (2.1) для пленки будет:

$$dU = -PdV + Tds + \mu dn + 2\sigma dA - \Pi A dh \quad (2.37)$$

Для той же системы, но с эфемерными пластинами (не имеющими натяжения поверхности и избытка компонента на поверхности) в уравнении отсутствуют два последние слагаемые, а количество подвижного компонента $n^0 = n - 2GA$ отличается на величину поверхностного избытка $n^s = 2GA$ от величины n для системы с реальными пластинами, поэтому избыток энергии будет:

$$dU^s = Tds^s + \mu dn^s + 2\sigma dA - \Pi dh$$

Интегрирование этого уравнения при постоянстве интенсивных параметров дает

$$U^s = T s^s + \mu n^s + 2\sigma A - \Pi h$$

Принимая в качестве независимых переменных величины T, μ, σ, h и вводя соответствующий термодинамический потенциал $\Psi = \Psi(T, \mu, \sigma, h)$ (2.11), получим уравнение равновесия системы, выражаемое равенством нулю полного дифференциала (2.12) этого потенциала

$$s^s dT + n^s d\mu + 2A d\sigma + \Pi A dh = 0 \quad (2.38)$$

При постоянстве температуры после деления на $2A$ получим:

$$d\sigma = -G d\mu - \Pi dh/2 \quad (2.39)$$

Здесь, согласно (2.13), а так же ранее оговоренному знаку обобщенной силы $X_i = \Pi$, сопряженной с координатой h ,

$$G = - (d\sigma / d\mu)_{T,h} \quad (2.40)$$

$$\Pi = - 2(d\sigma / dh)_{T,\mu} \quad (2.41)$$

Следует обратить внимание на то, что выражение (2.40) указывает на применимость уравнений изотермы адсорбции Гиббса (2.23), (2.24), полученных при бесконечной толщине пленки, и к случаям адсорбции в тонких пленках при $h = \text{const}$, а так же, следовательно, и к тонкопористым адсорбентам. Однако адсорбционная емкость тонкопористых адсорбентов уменьшается с увеличением размера молекул адсорбируемого компонента. Это следует из выражения (2.40), т.к. при прочих равных условиях $(d\sigma/d\mu)$ зависит от h . Очевидно, что чем меньше h/δ , где δ - размер молекул, тем меньше $(d\sigma/d\mu)$ и, следовательно Γ , по крайней мере при $h < \delta$. Дифференцируя в (2.40) Γ по h при $\mu = \text{const}$ и Π (2.41) по μ при $h = \text{const}$ и, сравнивая результаты, получим:

$$(d\Gamma/dh)_{T,\mu} = (d\Pi/d\mu)_{T,h}/2 = -d^2\sigma/d\mu dh, \text{ откуда}$$

$$d\Pi = 2(d\Gamma/dh)_{T,\mu} d\mu \quad \text{или}$$

$$\Pi = 2 \int_{-\infty}^{\mu} \left(\frac{d\Gamma}{dh} \right)_T d\mu \quad (2.42)$$

Энергия расклинивающего давления пленки U может быть выражена с помощью (2.42) через адсорбцию и химический потенциал адсорбирующегося компонента

$$U(h) = -2 \int_{-\infty}^h dh \int_{-\infty}^{\mu} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial h} \right) d\mu = 2 \int_{-\infty}^{\mu} [\Gamma(\infty) - \Gamma(h)] d\mu \quad (2.43)$$

или через поверхностное натяжение границ пленки с помощью (2.41)

$$U(h) = 2[\sigma(h) - \sigma(\infty)] \quad (2.44)$$

Величины $2\sigma(h)$ и $2\sigma(\infty)$ представляют собой натяжения тонкой и толстой пленки, соответственно. Формула (2.44) более универсальна, чем (2.43), т.к. не связана с предполагавшейся однокомпонентностью фазы, образующей пленку. В то же время адсорбция более доступна экспериментальному определению (по адсорбции в тонких порах) и теоретическому вычислению на основе не термодинамических (модельных) методов, чем натяжение тонкой пленки. Обе формулы (2.43) и (2.44) находят применение для получения конкретной зависимости энергии расклинивающего давления пленок, которая чаще именуется энергией взаимодействия плоских поверхностей (тел). Для этого необходимы данные о строении поверхностного слоя в разных случаях. Они рассматриваются и иллюстрируются примерами решений задач в последующих главах.

Литература

1. Леонова В.Ф. Термодинамика. - М.: Высшая школа. 1968. С.160
2. Русанов. А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия. 1967. С. 388

3. Поверхностное натяжение и адсорбция

3.1 Механизм адсорбции из растворов

Из молекулярно-кинетической природы поверхностного натяжения жидкости (см. главу 1) следует, что в поверхностном слое возникает градиент внутреннего давления P_i вдоль нормали x к границе двух фаз ($dP_i/dx = nF_i$). Здесь n - локальная концентрация молекул растворителя ($1/m^3$) и F_i - сила втягивания одной молекулы вглубь жидкой фазы.

По законам гидростатики на всякое тело объемом v , погруженное в среду с градиентом давления (dP_i/dx), действует гидростатическая ("архимедова") сила $v(dP_i/dx)$, выталкивающая тело в сторону меньшей величины давления, т.е. к межфазной границе. Исключений из этого закона нет, он справедлив и для молекул, рассматриваемых как "погруженные тела", и градиента внутреннего давления (разумеется, с учетом флуктуационного характера силы, действующей на тела молекулярных размеров). Если находящаяся в поверхностном слое молекула это молекула растворителя объемом $v_0 = 1/n$, то действующая на нее "архимедова сила" $F_A = v_0(dP_i/dx)$ в точности равна силе ее втягивания в глубину жидкой фазы F_i и потому полная сила равна нулю. В случае посторонних молекул объемом v она отлична от нуля, что и приводит к изменению статистического распределения молекул растворенного вещества относительно межфазной границы, т.е. к адсорбции.

Выяснение механизма адсорбции на основе статического или статистического подхода требует принятия той или иной модели строения молекул, раствора, поверхностного слоя и т.д. и поэтому получаемые этими методами результаты в значительной мере зависят от выбранной модели. В отличие от этого законы феноменологической термодинамики, целиком основанные на опыте (сконцентрированном в ряде постулатов), не требуют навязывания каких-либо представлений о строении вещества и о механизмах явления. Основой термодинамического метода описания адсорбции является уравнение изотермы адсорбции Гиббса (2.24). Особенность его в том, что для суждения о величине, знаке и зависимости адсорбции Γ от концентрации растворенного вещества c (об изотерме адсорбции) необходимо располагать

зависимостью поверхностного натяжения σ от концентрации раствора (изотермой натяжения). Обычно изотерма натяжения $\sigma(c)$ устанавливается экспериментально. Здесь и далее обсуждаются закономерности, относящиеся к бинарным растворам и адсорбции растворенного вещества.

Согласно (2.24) положительно адсорбируются ($\Gamma > 0$) вещества, которые понижают натяжение раствора ($d\sigma/dc < 0$), и отрицательно адсорбируются ($\Gamma < 0$), вещества повышающие натяжение. В этом суть правила адсорбции Гиббса. Очевидно, что понижать натяжение раствора могут вещества с меньшим, чем у растворителя натяжением, поэтому правило адсорбции можно формулировать иначе: из раствора на границе с газовой фазой положительно адсорбируется менее полярный компонент.

Для понимания механизма адсорбции и других поверхностных явлений полезно иметь в виду, что адсорбция является по существу формой выделения вещества из раствора (и из газовой фазы). В отсутствие межфазных границ выделение растворенного вещества в виде новой фазы, требует определенного пересыщения раствора, тогда как при наличии межфазной границы (как и зародышей кристаллизации) выделение растворенного вещества сильно облегчается и происходит в виде адсорбционного слоя на межфазной границе уже при любой концентрации раствора. По этой причине, чем хуже растворимость вещества (летучесть для газов), тем сильнее оно адсорбируется. Для водных растворов эта зависимость в ряде случаев известна количественно (см. ниже правило Траубе).

3.2 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Вещества, изменяющие поверхностное натяжение раствора при изменении его концентрации, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Положительно поверхностно-активные вещества (ППАВ) уменьшают поверхностное натяжение, отрицательно поверхностно-активные вещества (ОПАВ) - увеличивают натяжение. Инактивное вещество (ИНАВ) не изменяет натяжение (рис. 3.1). Из технической литературы пришла иная классификация (терминология).

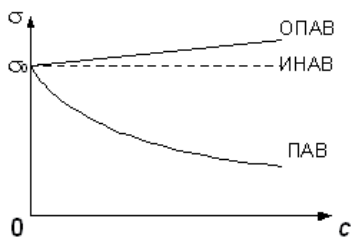


Рис. 3.1

Практика применения ПАВ ориентирована в основном на положительно поверхностно-активные вещества [1, 2], т.е. все другие как бы и не представляют интереса и потому отнесены к инактивным. При этом нет необходимости подчеркивать, что имеются в виду только положительно активные вещества и за ними закрепился общий термин: "поверхностно-активное вещество" или ПАВ. В дальнейшем обсуждаться будут в основном свойства положительно поверхностно-активных веществ, и обозначаться аббревиатурой ПАВ. Вместе с тем необходимо предостеречь от ошибок, вытекающих из такого одностороннего взгляда на эти вещества. Многие представления, в том числе нашедшие свое отражение в терминологии, сложились в процессе изучения, безусловно, важнейшей, но не единственной системы - водных растворов ПАВ, а так же и водных коллоидных растворов. Перенос этих представлений на иные гетерогенные системы часто неоправдан. В кратком очерке о роли межкристаллитных границ (см. параграф 3.7) отмечено, что поверхностную активность и притом необычайно сильную, способны проявлять вещества весьма далекие по химической природе от традиционных поверхностно-активных веществ. Другой обойденный традиционными представлениями мир, в котором правят поверхностно-активные вещества - это мир машинных масел и смазок, где средой (растворителем) являются углеводороды. Средой часто являются многочисленные и весьма разнообразные кремнийорганические и фторорганические жидкости, в том числе ряд синтетических масел. Некоторые фторорганические жидкости по уровню сродства к другим веществам близки к газовым средам и, тем не менее, найдены вещества, способные и в этих средах выполнять некоторые функции ПАВ. Это, прежде всего функции, обусловленные

положительной адсорбцией этих веществ из кремний- или фторорганических жидкостей на межфазных границах. При этом нет оснований считать, что здесь сохраняют силу механизмы и закономерности, установленные для традиционных ПАВ, например, неперенная для водных сред дифильная структура молекул ПАВ.

По отношению к воде положительно поверхностно-активными являются вещества с дифильным строением молекул. Дифильность означает двойное сродство – сродство как к полярным жидкостям (воде), так и к неполярным (маслам). Двойное сродство проявляется в заметной растворимости в средах разной полярности. Она обеспечивается наличием в молекуле полярной группы (-ОН, -COOH, -COONa, -NH₃OH, -OSO₃H и т.д.), обеспечивающей сродство к воде (т.е. более или менее приемлемую растворимость) и неполярного радикала (алифатического, ароматического и др.), обеспечивающего меньшую чем у воды полярность вещества, а следовательно и меньшую величину натяжения границы этого вещества с газовой средой, что и необходимо для того что бы адсорбция этого вещества на границе раствор/газ привела к снижению натяжения раствора по сравнению с натяжением растворителя. В символическом изображении таких молекул на разного рода схемах кружок обозначает полярную группу, а черта - неполярный радикал.

Отрицательную поверхностную активность обычно проявляют неорганические электролиты. Натяжение разбавленных растворов электролитов увеличивается слабо с увеличением их концентрации. При высоких концентрациях оно сменяется резким увеличением натяжения, так как само растворяемое вещество (например, поваренная соль, серная кислота) имеет большое поверхностное натяжение.

Аналитически изотерма натяжения раствора ПАВ описывается эмпирической формулой Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + kc) \quad (3.1)$$

где σ_0 - натяжение растворителя, B - общая доля всех ПАВ одного гомологического ряда константа и k - индивидуальная для каждого вещества

константа. Лучшее совпадение с экспериментальными результатами дает формула Малова В.А.:

$$\sigma_0 - \sigma = B kc / (1 + kc) \quad (3.2)$$

Основной характеристикой ПАВ является его поверхностная активность

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} (-d\sigma/dc) \quad (3.3)$$

т.е. крутизна начального участка графика $\sigma(c)$ изотермы натяжения - зависимости натяжения от концентрации раствора (рис. 3.1). Эмпирическое правило Траубе для водных растворов устанавливает, что в гомологическом ряду ПАВ одной химической природы при комнатной температуре поверхностная активность любого последующего члена ряда больше, чем у предыдущего члена ряда в среднем в 3,2 раза, т.е.

$$G_{n+1} / G_n = 3,2 \quad (3.4)$$

Индексы $n+1$ и n означают число атомов углерода в неполярной части молекулы ПАВ. Вид семейства изотерм натяжения для ряда веществ одного ряда схематично показан на рисунках рис. 3.2. Из (3.3) и (3.4) следует, что, согласно уравнению изотермы адсорбции (2.24), при одинаковых и достаточно малых концентрациях растворов адсорбции соседних членов ряда ПАВ различаются во столько же во сколько и активности, т.е. $G_{n+1} / G_n = 3,2$. Это, в частности, означает что различие в поверхностной активности целиком обусловлено различием в количестве адсорбированного ПАВ при равной концентрации растворов. Этот очевидный вывод из правила Траубе и уравнения изотермы адсорбции приводится здесь лишь потому, что бытуют и противоречащие ему объяснения правила Траубе. До сих пор можно встретить объяснение повышенной активности последующих членов ряда тем, что адсорбированные молекулы большего размера, располагаясь на поверхности плашмя, занимают ("экранируют") большую поверхность, чем молекулы меньших размеров и именно поэтому сильнее снижают натяжение. Если бы это было так,

то, благодаря тому, что и адсорбции соседних членов ряда обязаны отличаться в 3,2 раза, отношение активностей превышало бы отношение адсорбций соседних членов ряда, что противоречит уравнению адсорбции Гиббса.

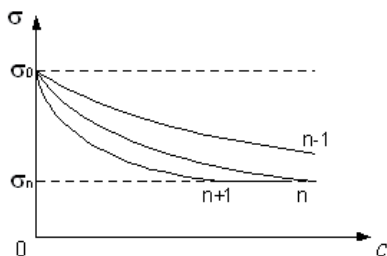


Рис. 3.2

Производная $d\sigma/dc = -Bk/(1+kc)$, найденная из формулы Шишковского и подставленная в уравнение изотермы Гиббса, дает явную зависимость адсорбции Γ от концентрации раствора c :

$$\Gamma = \Gamma_m [kc / (1 + kc)] \quad (3.5)$$

Здесь $\Gamma_m = B/RT$ – постоянная, которая объединяет совокупность констант, появившихся при указанной подстановке. По форме это выражение идентично уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра, а константа k совпадает с одноименной константой этого уравнения. Графически зависимость (3.5) представлена на рисунке (рис. 3.3) кривой 1. Естественно, что она ничем не отличается от аналогичной зависимости для мономолекулярной адсорбции газов и, следовательно, характеризуется наличием предельной величины адсорбции Γ_m . На границе жидкость - газ и жидкость - жидкость активные центры заведомо отсутствуют, поэтому величина Γ_m определяется так называемой "посадочной площадью молекулы" s_o :

$$\Gamma_m = 1/s_o N_a \quad (3.6)$$

s_o это площадь, которую занимает одна молекула ПАВ на поверхности раствора. Поскольку молекулы ПАВ практически любого типа имеют ярко выраженную анизодиаметричность - их длина на много больше поперечного размера, то она определяется не только размером, но и ориентацией молекул относительно нормали к поверхности.

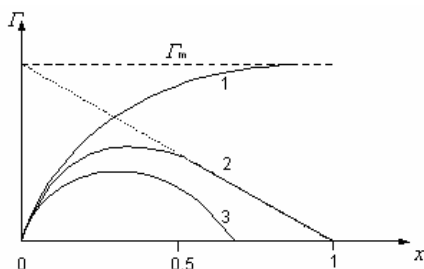


Рис. 3.3

Экспериментальные данные о значениях предельных адсорбций Γ_m ПАВ одного ряда показывают, что Γ_m практически не зависит размера молекул (ее длины). Такое постоянство объясняется ориентацией молекул в насыщенном монослое длинными осями перпендикулярно поверхности. Иначе говоря, величина s_o в формуле (3.6) – это площадь поперечного сечения длинных молекул ПАВ.

Из сравнения полученной зависимости с уравнением Ленгмюра (1.10) выясняется смысл констант уравнения Шишковского. Константа B с точностью до размерного множителя RT совпадает с предельной адсорбцией:

$$B = \Gamma_m RT \quad (3.7)$$

Согласно определению (3.3) поверхностной активности G , она для веществ, описываемых формулой Шишковского (3.1) будет

$$G = Bk \quad (3.8)$$

Поскольку константа B является общей для членов одного гомологического ряда ПАВ, то отсюда следует, что эмпирическая константа k уравнения Шишковского, а так же, следовательно, и равная ей константа адсорбционного равновесия уравнения Ленгмюра, с точностью до постоянного множителя B совпадают с поверхностной активностью веществ G и их отношение должно подчиняться правилу Траубе: $k_{n+1} / k_n = 3.2$.

Обнаружившееся соответствие между теориями адсорбции Гиббса и Ленгмюра на самом деле является чисто внешним и порождает множество вопросов. Прежде всего, адсорбция, как поверхностный избыток, не может оставаться постоянной после достижения ею некоторой величины Γ_m , которую формула (3.6) связывает с полным заполнением мономолекулярного адсорбционного слоя плотно упакованными молекулами ПАВ. Образование такого слоя означает, что далее он уже не может изменяться при увеличении концентрации раствора. Однако, постоянство состава поверхностного слоя не значит постоянства адсорбции по Гиббсу, которая по определению представляет собой разницу

$$\Gamma = \Gamma_m - c\delta \quad (3.9)$$

между полным количеством растворенного вещества в поверхностном слое, которое в заполненном монослое равно Γ_m , и тем количеством вещества $c\delta$, которое способен вместить тот же по толщине слой в отсутствие адсорбции, т.е. при равенстве концентраций в поверхностном слое и в объеме раствора. Величина $c\delta$ непрерывно и пропорционально растет с увеличением концентрации и становится равной предельной величине адсорбции Γ_m при 100% содержании ПАВ в объемной фазе. Следовательно, поверхностный избыток (адсорбция Γ) должен линейно снижаться с увеличением концентрации после формирования на поверхности насыщенного мономолекулярного слоя ПАВ и достигать нулевой величины при 100% содержании ПАВ в растворе (рис. 3.3 кривая 2). После заполнения монослоя (рис. 3.4) постоянства может достигать полное количество вещества в нем, но не адсорбция. На этом основании можно полагать, что уравнение (3.5) дает не адсорбцию (по Гиббсу), а полное

количество растворенного вещества в поверхностном слое (адсорбцию по Ленгмюру).

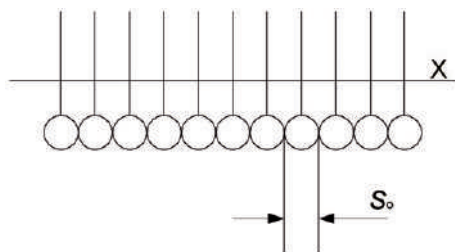


Рис. 3.4

Преобразование уравнения Гиббса в уравнение Ленгмюра с помощью формулы Шишковского означает, в сущности, подмену одного понятия другим. Принципиальное различие адсорбций по Гиббсу и по Ленгмюру состоит в том, что понятие гиббсовской адсорбции базируется на анализе пространственного распределения компонента возле межфазной границы, тогда как понятие адсорбции по Ленгмюру основано на анализе избыточного времени пребывания молекул (их геометрических центров) в плоскости адсорбции (см. главу 1.2). Адсорбция по Ленгмюру ни при каких условиях не может быть представлена в виде произведения концентрации в поверхностном слое на его толщину, поскольку в математическом смысле "адсорбционный слой" в теории Ленгмюра это плоскость не имеющая толщины. Связь уравнений адсорбции Гиббса и Ленгмюра является формальной. Она порождается эмпирической формулой Шишковского, смысл которой не ясен и которая критикуется и по другим причинам. В отличие от формулы Шишковского формула Малова В.А. (3.2) приводит к качественно правильной зависимости гиббсовской адсорбции ПАВ от его концентрации в растворе.

Зависимость $\Gamma(c)$ обычно находят графическим дифференцированием экспериментальной кривой $\sigma(c)$, не прибегая к уравнению Шишковского или его аналогов. Из графика $\sigma(c)$ величина $cd\sigma/dc$ определяется, как отрезок на оси ординат между касательной к любой точке кривой и ординатой этой точки. Подстановка этой величины в уравнение изотермы Гиббса $\Gamma = -(c/RT)(d\sigma/dc)$ обычно дает иную зависимость $\Gamma(c)$, чем предписано уравнением Ленгмюра

(3.5). Как правило, после достижения максимума адсорбция начинает снижаться с увеличением концентрации раствора (рис. 3.3 кривая 3). Проблема здесь в том, что точность измерения натяжения ограничена (величиной порядка $0,1 \text{ мДж/м}^2$) и потому, начиная с некоторой концентрации раствора c_m , пологий участок изотермы натяжения в пределах точности измерений оказывается практически горизонтальным, а производная $d\sigma/dc$ равна нулю. Соответственно и адсорбция на этом участке становится равной нулю. Это явно не согласуется ни с какими представлениями о ней (случай смены знака адсорбции в точке c_m рассматривается ниже при обсуждении адсорбции из раствора на поверхности твердых веществ).

Таким образом, имеющиеся данные о зависимости натяжения от состава растворов в области значительных концентраций ПАВ приводят к неудовлетворительным результатам и требуют дальнейшего анализа проблемы.

Обсуждавшиеся выше детали не имеют решающего значения при описании адсорбции и натяжения растворов технических ПАВ, как правило, полуколлоидных, классическим примером которых можно считать многочисленный отряд моющих средств, включая обычное мыло (олеат натрия или калия). В этих случаях используются вещества с очень высокой поверхностной активностью [1, 2], благодаря чему они насыщают адсорбционный монослой при весьма низких концентрациях раствора. К тому же они ограничено растворимы и поэтому в интервале тех концентраций ПАВ, которые представляют интерес, количественное различие между поверхностным избытком (адсорбцией по Гиббсу) и полным количеством компонента в поверхностном слое (адсорбцией по Ленгмюру) становится, согласно (3.9), незначительным. По этой причине ход всех трех кривых на рисунке 3.3 практически совпадает. Вместе с тем и для теории и для ряда нетрадиционных областей применения ПАВ актуальной задачей остается устранение логического несоответствия хода изотерм натяжения и адсорбции. Использование активности растворенного вещества $a = \gamma c$, где γ - коэффициент его активности, вместо концентрации c в формуле для химического потенциала

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a. \quad (3.10)$$

способно устранить количественную, но не логическую сторону несоответствия.

Дифференцирование химического потенциала по концентрации дает

$$d\mu = RT(\gamma dc + cd\gamma)/\gamma c \quad (3.11)$$

а подстановка в уравнение изотермы адсорбции Гиббса (2.23) приводит к зависимости

$$\Gamma = -(c/RT) (d\sigma/dc) [\gamma dc/(\gamma dc + cd\gamma)] \quad (3.12)$$

которое сводится к уравнению (2.24), если γ не зависит от c . Решение проблемы этим способом имеет смысл, если существуют независимые данные о коэффициентах активности раствора, например, полученные изучением упругости паров смесей, электропроводности растворов и тому подобное. При этом должна быть уверенность в том, что коэффициенты, характеризующие поверхностную активность, летучесть, электропроводность и другие свойства растворов совпадают. Обобщенные данные по методу активностей, которые могли бы дать ответы на поставленные выше вопросы, отсутствуют.

3.3. Пленки нерастворимых ПАВ

На поверхности жидкости (обычно воды) можно искусственно создать слой ПАВ вполне определенного состава. Для этого нерастворимое в воде и нелетучее ПАВ (высшие жирные кислоты, некоторые их соли и т.д.) растворяется в неполярном летучем растворителе и капля этого раствора наносится на выгороженную часть поверхность воды с известной площадью A . Капля полностью растекается, оставляя после испарения растворителя определенное количество N_s вещества, равномерно распределенного на выгороженном участке поверхности. Таким образом, в этом методе однозначно задается адсорбция

$$\Gamma = N_s/A \quad (3.13)$$

которая из-за нерастворимости ПАВ совпадает с полным количеством вещества на единицу межфазной поверхности.

В устройстве (рис. 3.5), известном под названием "весы Ленгмюра", площадь, по которой растекается капля раствора ПАВ, ограничена бортами кюветы (1) с водой и двумя барьерами. Борты кюветы водой не смачиваются (парафинированы), так что поверхность воды возвышается над бортами кюветы. Один из барьеров (тяжелый 3) лежит на бортах кюветы, а второй (легкий 2) подвешен к силоизмерительному устройству (собственно весам 4). Площадь A выгороженной части поверхности воды регулируется путем перемещения тяжелого барьера, а сила, действующая на легкий барьер в плоскости поверхности воды, регистрируется весами.

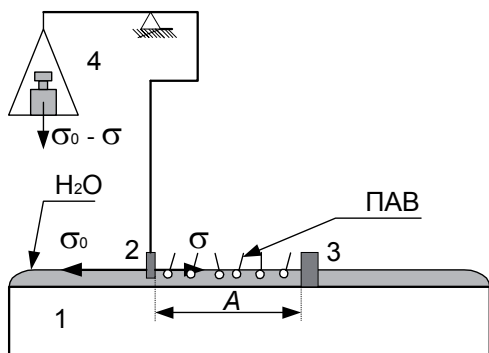


Рис. 3.5

Опыты на весах Ленгмюра заключаются в измерении зависимости силы, действующей на подвешенный к весам барьер, от площади, занимаемой определенным количеством вещества. Интерес представляет удельная (на единицу длины барьера) величина p этой силы, равная разности натяжений по обе стороны подвижного барьера:

$$p = \sigma_0 - \sigma \quad (3.14)$$

Типичные изотермы $p(A)$, полученные этим путем для ряда ПАВ, напоминают своим видом (рис. 3.6) изотермы зависимости давления от объема газов с различной степенью отклонения от идеальности.

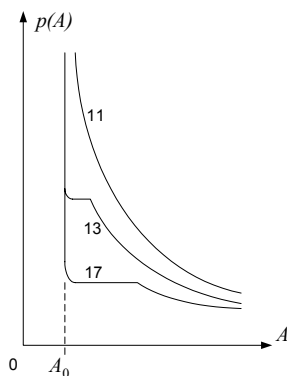


Рис. 3.6

Результаты опытов Ленгмюра допускают двойственную интерпретацию. С одной стороны, измеряемая сила p является разностью натяжения σ_0 поверхности чистой воды и натяжения σ поверхности, покрытой слоем молекул ПАВ. Таким образом измеряемая величина есть ни что иное как эффект понижения поверхностного натяжения, создаваемый адсорбционным слоем ПАВ. С другой стороны, измеряемую величину p можно так же интерпретировать как силу, с которой молекулы поверхностно-активного вещества действуют на барьер при столкновениях с барьером, т.е. как давление слоя двухмерного вещества на ограничивающий его контур. Таким образом, реализуется уникальная возможность создания и изучения двухмерной формы существования вещества. От обычной трехмерной формы оно отличается тем, что молекулы вещества могут располагаться и двигаться только в двух измерениях в пределах некоторой площади. Ранее близкое по геометрическим признакам понятие использовались при описании поверхностного слоя гетерогенной системы. Его вполне можно было воспринимать как теоретическую абстракцию, необходимую для решения уравнений термодинамики поверхностного слоя. В опытах

Ленгмюра оно возникает как рукотворный объект. Если считать, что слой вещества является идеальным двухмерным газом, то зависимость его давления p на стенки контура от площади A занимаемой газом можно описать уравнением состояния идеального газа $pA = N_s RT$, что после деления на площадь дает

$$p = \Gamma RT \quad (3.15)$$

Уравнение состояния двухмерного газа является полным аналогом уравнения состояния $PV = NRT$ обычного трехмерного газа, N молей которого занимают некоторый объем V .

Равноправность двух разных способов интерпретации одной и той же измеряемой величины позволяет приравнять правые части соответствующих формул (3.14) и (3.15) и получить

$$\Delta\sigma = \Gamma RT \quad (3.16)$$

Это означает, что действие ПАВ на натяжение раствора имеет ту же физическую природу, что и давление вещества на стенки сосуда, ограничивающие занимаемое им пространство, в том числе, если оно имеет только два измерения. Иначе говоря, натяжение снижается ровно на ту величину, с которой молекулы адсорбционного слоя действует в силу теплового движения на единицу длины контура, охватывающего произвольный участок поверхности.

Формула (3.16), полученная на основе аналогии законов идеальных трехмерных и двухмерных газов и представляющая в сущности "механическую" интерпретацию поверхностной активности веществ, следует и из уравнения изотермы адсорбции Гиббса. При малых степенях заполнения поверхности $d\sigma/dc = (\sigma - \sigma_0)/(c - c_0) = -\Delta\sigma/c$, поэтому уравнение Гиббса (2.24) может быть сразу записано в форме уравнения (3.16) $\Gamma = \Delta\sigma/RT$. Отсюда, в частности, следует, что разреженный ($\Gamma < \Gamma_m$) слой ПАВ является по своему состоянию двухмерным газом.

При значительном заполнении двухмерного пространства нерастворимым ПАВ оно, как и обычные газы, обнаруживает заметное

отклонение от свойств идеального газа. На экспериментальных зависимостях это проявляется в усложнении вида кривых при сжатии слоев и в усилении различия для разных веществ. Общие закономерности в отклонениях от идеальности те же что и для трехмерного состояния вещества: при достаточно сильном сжатии двухмерной фазы наблюдается ее конденсация, проявляющаяся в появлении горизонтальных участков на изотермах $p(A)$. После завершения конденсации и превращения всего вещества в конденсированное (жидкое или твердое) состояние возникает очень сильное сопротивление дальнейшему сжатию. Оно выражается в появлении почти вертикальных изотерм $p(A)$ при определенной величине площади A_0 , занимаемой находящимися на поверхности N_s молекулами ПАВ. Как и в обычных газах отклонения от идеальности усиливаются с увеличением размера молекул. Результаты измерений с различными веществами сводятся к следующим закономерностям:

1. В конденсированном состоянии площадь $S_o = A_0/N_s$, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности, не зависит от длины ее углеводородной цепи. Это означает, что молекулы ПАВ в конденсированном слое плотно упакованы и ориентированы перпендикулярно поверхности, т.е. S_o - это площадь поперечного сечения молекул (рис. 3.4). Для одноосновных нормальных органических кислот, их солей и спиртов приблизительно $S_o = 2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Ориентация длинных осей молекул ПАВ по нормали к поверхности означает, что толщина слоя вещества, как и адсорбционного слоя растворимых ПАВ, равна длине молекул ПАВ.

2. Поверхностное давление p слоя ПАВ, как и разность натяжений $\Delta\sigma$, существенно зависит от сродства полярной группы ПАВ к растворителю (воде) - чем выше сродство к растворителю, тем больше p при одинаковой степени заполнения поверхности. Например, в ряду ПАВ - олеат серебра, олеиновая кислота, олеат натрия нарастает растворимость этих веществ в воде и соответственно этому p составляет, 1, 6 и 14 Дж/м при одном и том же числе молекул на единицу площади [1].

Различие в действии на натяжение (поверхностное давление p) олеиновой кислоты и ее солей при одинаковых степенях заполнения поверхности, а так же другие факты указывают на зависимость активности ПАВ от индивидуальных свойств молекул ПАВ, в частности, от свойств полярной

группы дифильных молекул. Индивидуальность молекул ПАВ конечно не учитывается уравнением состояния адсорбционного слоя $pA = N_s RT$. Простейший способ введения характеристик молекул (их взаимодействия в плоскости адсорбции) в это уравнение, как и в уравнения состояния трехмерных фаз, состоит в замене общей площади A , занятой адсорбированным веществом, на свободную площадь $(A - A_0)$:

$$p (A - A_0) = N_s RT \quad (3.16a)$$

Аналогичным образом – введением свободного объема учитывается взаимодействие молекул в уравнении трехмерного состояния реальных газов Ван-Дер-Ваальса. Увеличение гидрофильности полярной группы дифильных молекул эквивалентно увеличению эффективной площади S_o поперечного сечения этих молекул. Введение этой площади в уравнение состояния является простейшим способом учесть отталкивание адсорбированных молекул между собой. Чем сильнее отталкивание, тем больше эта площадь и двухмерное давление и тем выше поверхностная активность вещества.

3.4 Мицеллярные растворы ПАВ

Поверхностно-активные вещества практического назначения, имеющие высокую поверхностную активность, должны, согласно правилу Траубе (3.4), иметь достаточно большой размер гидрофобной части молекул и, следовательно, плохую растворимость в воде. Высокая поверхностная активность в неполярном растворителе так же связана с ограниченной растворимостью ПАВ в этом растворителе.

Выделение ПАВ из раствора при достижении предела растворимости происходит своеобразно - путем перехода вещества в состояние коллоидного раствора. Молекулы ПАВ объединяются при этом в более или менее крупные агрегаты - мицеллы. Переход осуществляется при определенной для каждого ПАВ концентрации - критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Несмотря на большое разнообразие химического строения молекул технических ПАВ структура их мицелл одинакова (рис. 3.7) - это или сферические (1) или

цилиндрические (2) или пластинчатые (3) мицеллы. Их форма изменяется от сферической к пластинчатой по мере увеличения концентрации раствора.

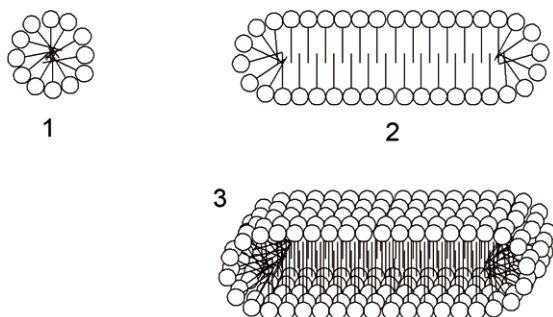


Рис. 3.7

В водных растворах внешняя поверхность мицелл состоит из полярных групп молекул ПАВ, а в неполярных растворителях - из углеводородных концов этих молекул. При переходе к пластинчатой форме в концентрированных растворах различие между внешней и внутренней стороной мицелл утрачивается - раствор превращается в регулярную слоистую структуру. Каждый слой такой структуры это дифильный лист - одна сторона его гидрофильна, а другая гидрофобна. Соседние слои обращены один к другому одинаковыми по полярности сторонами. Растворитель, в зависимости от его полярности, находится или в гидрофильных или в гидрофобных промежутках между слоями. Похожую структуру имеют некоторые чистые жидкости, причем в мицеллярной форме находится все вещество. Такое состояние вещества по степени упорядоченности молекул ближе к кристаллическому, чем к жидкому, но по механическим свойствам остается жидкостью и называется жидкокристаллическим. Молекулы этой жидкости так же имеют дифильное или отчетливо выраженное стержневидное строение.

Основной термодинамической характеристикой жидкокристаллических веществ (ЖК) является температура фазового (жидкокристаллического) перехода. При температуре большей температуры фазового перехода они имеют структуру обычных жидкостей, а при понижении температуры переходят в ЖК состояние. В

силу хорошо выраженных электрооптических эффектов они используются для изготовления дисплеев.

Концентрированные растворы ПАВ с пластинчатыми или цилиндрическими мицеллами так же находятся в жидкокристаллическом состоянии. Термодинамической характеристикой этих жидкокристаллических составов является концентрация жидкокристаллического перехода. Они называются лиотропными ЖК.

Технические ПАВ практически применяются в основном при концентрациях несколько превышающих ККМ. Тому есть две причины: 1) ряд применений основан именно на мицеллярном состоянии и 2) при валовой концентрации раствора, превышающей критическую, концентрация вещества в молекулярной форме остается равной ККМ. Иначе говоря, концентрация истинно растворенного вещества не может превышать ККМ, поэтому в ряде случаев нет смысла существенно превышать эту концентрацию. Ее повышение увеличивает только концентрацию мицелл.

Многие свойства растворов ПАВ определяются концентрацией вещества в молекулярной форме. К их числу относится поверхностное натяжение раствора. Другие свойства (прозрачность, электропроводность, вязкость) ощутимо меняют характер зависимости от концентрации при достижении критической величины - на графиках зависимости свойства от концентрации в точке ККМ наблюдается излом. На этом основано измерение критической концентрации мицеллообразования.

Отличительной особенностью мицеллярных растворов ПАВ является их солюбилизирующая способность, т.е. способность растворять вещества, которые в чистом растворителе нерастворимы. Например, водный мицеллярный раствор ПАВ растворяет углеводороды, углеводородные мицеллярные растворы ПАВ становятся растворителями воды. Достаточно эффективное ПАВ делает несмешивающиеся жидкости неограниченно растворимыми. Разумеется это не истинные, а коллоидные растворы. Солюбилизация происходит в результате проникновением молекул плохо растворимого вещества внутрь мицелл. Именно там оно и накапливается в больших количествах, обеспечивая растворимость нерастворимого вещества. Мицеллы ПАВ при этом увеличиваются в размере. Типичным представителем водорастворимых мицеллообразующих ПАВ являются мыла щелочных металлов.

Важным классом технических ПАВ и составов на их основе являются моющие средства. Отмывание жидких загрязнений в значительной мере основано на солюбилизации. Механические воздействия способствуют диспергированию загрязнения. Адсорбция ПАВ на каплях или частицах загрязнения обеспечивает их переход в состояние устойчивого коллоидного раствора. Разрыхление осадка, образованного из твердых частиц, и перевод его в состояние устойчивого коллоидного раствора при действии на осадок стабилизатора (и механических усилий) называется пептизацией осадка. На пептизации основано моющее действие ПАВ, приготовление технических суспензий из готовых высокодисперсных порошков, получение практически важных концентрированных коллоидных растворов. Эти явления играют важную роль в усвоении организмом пищи, жиров в частности. Многие функции масел в двигателях внутреннего сгорания также основаны на пептизации и солюбилизации. Производство ПАВ - одно из основных направлений современной химической промышленности.

3.5 Градиент поверхностного натяжения

Если каким-либо образом вызвать быстрое локальное растяжение границы раздела фаз, то это приведет к локальному уменьшению адсорбции и повышению поверхностного натяжения. Соседние участки поверхности при этом сохранят в большей или меньшей мере прежнее значение натяжения. Это приведет к возникновению разницы натяжений вдоль поверхности, которая количественно характеризуется величиной градиента натяжения $d\sigma/dy$ вдоль направления y растяжения (или сжатия) поверхности. Такое состояние границы является неравновесным и будет релаксировать к равновесному за счет ряда параллельно идущих процессов: механической деформации поверхности жидкости под действием сил ее натяжения, диффузии адсорбированного вещества вдоль поверхности и обмена веществом между адсорбционным слоем и прилегающими слоями раствора, т.е. за счет процессов адсорбции и десорбции. В растворах мыла, например, требуется около 0,1 секунды для восстановления равновесия растянутого поверхностного слоя.

Наиболее интересная сторона поведения деформируемой поверхности раствора ПАВ заключается в появлении у нее динамической упругости. Если поверхность раствора разделить барьером (рис. 3.5) на две равные части площадью A каждая, а затем быстро сместить барьер, увеличив площадь одной части и уменьшив площадь второй на dA , то можно заметить, что результат опыта – будет сильно зависеть от скорости смещения барьера и от химической природы ПАВ. Причина в том, что установление равновесия после изменения площади A требует времени, зависящего от диффузионной подвижности молекул ПАВ на поверхности и в объеме раствора. Если поверхностная диффузия происходит очень быстро, а обмен поверхности с раствором очень медленно по сравнению со скоростью перемещения барьера, то количество вещества на обеих частях поверхности некоторое время останется неизменным. Оно равномерно распределится по новой поверхности, понизив адсорбцию на одной части поверхности и увеличив ее на другой на одну и ту же величину $d\Gamma = -\Gamma d\gamma$, где $d\gamma = dA/A$ - величина деформации поверхности. Соответственно, натяжение одной части поверхности возрастет, а другой снизится на $d\sigma = (d\sigma/d\Gamma)d\Gamma$. В итоге возникнет сила, равная разнице натяжений двух частей поверхности, т.е. $2d\sigma$, которая будет действовать на барьер, возвращая его в исходное положение. Модуль динамической поверхностной упругости $H = d\sigma/d\gamma$ определяет зависимость этого усилия $2d\sigma = 2Hd\gamma$, действующее на единицу длины барьера, от величины деформации поверхности $d\gamma$.

Для нахождения производной $d\sigma/d\Gamma$ можно воспользоваться формулой Шишковского (3.1), преобразовав ее к виду:

$$\sigma_0 - \sigma = -\Gamma_m RT \ln(1 - \Theta) \quad (3.17)$$

Делается это путем замены $kc = 1/(1-\Theta)$, основанной на уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра $\Theta = kc/(1+kc)$, где $\Theta = \Gamma/\Gamma_m$. Дифференцирование (3.17) дает зависимость изменения натяжения $d\sigma$ от изменения степени заполнения поверхности Θ на величину $d\Theta$:

$$d\sigma/d\Theta = - \Gamma_m RT / (1 - \Theta) \quad (3.18)$$

Эта форма уравнения применима к любому моменту времени после растяжения (или сокращения) поверхности, но в ней отклонение состояния поверхности от равновесного есть некоторая функция времени.

При оговоренных выше соотношениях скоростей деформации поверхности и релаксации адсорбции $d\Gamma = - \Gamma d\gamma$ или $d\Theta = - \Theta d\gamma$. Подстановка этой величины в уравнение (3.18), дает модуль динамической поверхностной упругости $H = d\sigma/d\gamma$

$$H = \Gamma_m RT \Theta / (1 - \Theta) \quad (3.19)$$

Эта формула справедлива только в первый момент растяжения (сокращения) поверхности - в той мере, в какой выполняется соотношение $d\Theta = - \Theta d\gamma$. С течением времени перепад $d\Theta$ степеней заполнения поверхности по обе стороны барьера уменьшается и поверхностная упругость снижается вплоть до нуля при медленном - равновесном перемещении барьера.

Само поверхностное натяжение нельзя считать проявлением упругости. Упругость – это способность противодействовать деформации. Упругая сила равна нулю, если деформация отсутствует. Поверхностное натяжение действует всегда, когда есть поверхность и не зависит ни от величины, ни от скорости деформации поверхности, если при этом не изменяется величина адсорбции.

Для проявления динамической поверхностной упругости наличие барьера не обязательно - разность поверхностных натяжений соседних участков поверхности, т.е. градиент натяжения, может быть создан и другими способами, например распространяющимися по поверхности волнами. Это могут быть видимые поперечные волны рельефа поверхности (капиллярные волны), а могут быть и продольные - невидимые волны сгущения и разряжения адсорбционных слоев. В любом случае под действием разности натяжений площадь участков с повышенным натяжением будет самопроизвольно уменьшаться за счет участков с пониженным натяжением. Такое поведение неоднородной по величине натяжения поверхности называется эффектом Марангони.

Режимы деформации адсорбционного слоя могут быть весьма разнообразны и соответственно режиму будет изменяться и модуль динамической упругости. Предельным можно считать режим очень быстрой деформации, при которой задвигающимся барьером остается зона полностью очищенной от ПАВ поверхности, а перед ним - зона предельно сгустившегося слоя ПАВ, в котором адсорбция равна ее предельной величине. Протяженность обеих зон растет пропорционально времени. В трехмерном мире аналогом является ударная волна. Аналогия не полная – из-за хорошего теплового контакта адсорбционного слоя с раствором невозможно реализовать адиабатическое сжатие адсорбата.

В режиме стационарного движения барьера протяженность зон сгущения и разрежения адсорбционного слоя остается неизменной во времени. Они формируются благодаря диффузионному размыванию зон сгущения и разрежения.

Для решения задачи о стационарном распределении ПАВ удобно считать, что барьер неподвижен, а раствор вместе с адсорбционным слоем набегаает на барьер со скоростью u . Вещество адсорбционного слоя концентрируется при этом перед барьером, и некоторая часть его диффундирует на встречу набегающему потоку. В стационарном режиме поток набегающего на барьер вещества nu уравнивается его диффузионным потоком Ddn/dy , т.е. $nu = Ddn/dy$. Здесь n - поверхностная концентрации (адсорбция по Ленгмюру), являющаяся искомой функцией расстояния y от поверхности барьера и D - коэффициент поверхностной диффузии ПАВ. Решение этого уравнения дает

$$n = n_b \exp(-uy/D) \quad (3.20)$$

где n_b - поверхностная концентрация непосредственно перед барьером (при $y=0$). Поверхностная концентрация n и адсорбция (по Ленгмюру) это одно и то же. Здесь используется другое обозначение и название адсорбции для того чтобы различать адсорбцию по Ленгмюру и по Гиббсу.

Двухсторонняя мыльная пленка, в отличие от адсорбционного слоя равновесного с большим количеством раствора, обладает и равновесной (статической) упругостью на растяжение. Она обусловлена обеднением

внутренней части пленки поверхностно-активным веществом за счет роста количества ПАВ в поверхностном слое при увеличении площади пленки. Адсорбция при этом снижается, а натяжение растет довольно сложным образом, поскольку убыль концентрации ПАВ внутри пленки зависит и от ее толщины, которую следует выразить через первоначальную толщину и приращение площади пленки. Равновесная упругость пленки называется упругостью Гиббса. В сущности, она ничем не отличается от обычного поверхностного натяжения и только в силу особых геометрических условий натяжение пленки растет при увеличении ее поверхности. Равновесная и неравновесная упругости пленок действуют одновременно, поэтому суммарный эффект увеличения натяжения при увеличении площади называют эффектом Марангони-Гиббса.

3.6. Адсорбция из раствора на твердых веществах

Свойства растворов и компонентов раствора, которые отмечались выше как важные для адсорбции на границе раствор - газ (полярность, дифильность, растворимость), сохраняют значение и при адсорбции растворенных веществ поверхностью твердого адсорбента. Существенная разница в том, что влияние этих свойств при переходе к твердым адсорбентам может усилиться, ослабиться или даже смениться на обратное в зависимости от свойств самого адсорбента. Вопрос о том, какие именно свойства твердого вещества и его поверхности следует принимать во внимание имеет разные ответы, зависящие от точки зрения на природу адсорбции, от уровня обобщения разных подходов к проблеме. Если акцентировать внимание на особенностях поверхности твердых веществ, в частности, на их химической природе, то ответ может формулироваться через свойства активных центров поверхности и конкурентоспособность компонентов раствора за эти центры. Основой количественного описания может тогда служить теория Ленгмюра, БЭТ, а так же и потенциальная теория Поляни, оперирующая усредненным адсорбционным потенциалом центров.

Если к границе твердое - жидкость относится так же как к любой другой однородной межфазной границе, то подходящей основой для анализа явления адсорбции и построения количественных зависимостей будет уравнение изотермы адсорбции Гиббса. В этом случае важно понять, каким компонентом должен обогащаться поверхностный слой и как это скажется на величине

межфазного натяжения. Анализ явления на этой основе может опираться на различные характеристики веществ, участвующих в адсорбции (натяжения на границе с газом, диэлектрическая проницаемость, строение молекул, смачиваемость и др.), поэтому и правила адсорбции формулируются по-разному:

1. Адсорбируется (имеется в виду положительно) тот компонент раствора, который имеет промежуточную полярность в ряду полярностей всех участников процесса: растворителя, растворенного вещества и адсорбента. Мерой полярности может служить диэлектрическая проницаемость компонентов, их натяжение на границе с газом, а также дипольные моменты и поляризуемости молекул и их строение (в том числе дифильность). Это правило известно как правило Ребиндера или правило уравнивания полярностей.

2. Растворенное вещество способно адсорбироваться, если адсорбент плохо смачивается растворителем и тем лучше, чем хуже смачиваемость. Такая формулировка с равным успехом может быть обоснована как уравнением Гиббса, так и теорией Ленгмюра.

Использование этих правил не вызывает трудностей только в случае типичных ПАВ, типичных полярных (вода) или неполярных (углеводороды) растворителей, отчетливо гидрофильных или гидрофобных твердых веществ и заведомо физических адсорбционных сил. Правило 2 тогда можно конкретизировать: из водных растворов ПАВ адсорбируется на гидрофобных веществах, а из неполярных растворителей - на гидрофильных. Дифильные молекулы ориентируются при адсорбции полярной частью к полярной фазе, а неполярной частью к неполярной фазе. В результате адсорбции улучшается смачиваемость поверхности адсорбента растворителем в силу благоприятной для этого ориентации молекул ПАВ.

Правило Траубе при адсорбции на поверхности твердых веществ претерпевает ряд изменений. При адсорбции из водных растворов оно имеет вид:

$$\Gamma_{m+1} / \Gamma_m > 1 \quad (3.21)$$

а при адсорбции из неполярных растворителей это соотношение обращается:

$$\Gamma_{m+1} / \Gamma_m < 1 \quad (3.22)$$

Уменьшение кратности адсорбции гомологов обусловлено непроницаемостью твердой фазы для углеводородных радикалов адсорбированных молекул, а следовательно и уменьшением выигрыша в свободной энергии при переходе этих радикалов из водной фазы на поверхность твердого вещества в сравнении с поверхностью раствор - газ. В неполярных растворителях сродство ПАВ к среде усиливается по мере роста длины гидрофобной части молекулы, поэтому адсорбция высших гомологов снижается. Обращение правила Траубе может быть обусловлено так же недоступностью внутренней поверхности пористых адсорбентов для крупных молекул.

В технологии часто применяются смешанные растворители, а многие из жидких технических продуктов, например бензин, представляют собой трудно разделяемую смесь близких по свойствам соединений. Эти обстоятельства требуют обратить внимание на нетипичные поверхностно-активные вещества, когда любой из компонентов смешанного растворителя можно рассматривать как слабое поверхностно-активное вещество. В литературе этот случай классифицируется как адсорбция из раствора неограниченно смешивающихся компонентов. Характерные особенности адсорбции в этом случае иллюстрируются серией изотерм (рис. 3.8), где состав раствора выражен в мольных долях x второго компонента (растворенного вещества), которая изменяется от 0 до 1. Решающее влияние на вид изотермы оказывают два параметра адсорбционной системы: неидеальность раствора, которую можно характеризовать свободной энергией сольватации молекул в растворе G_s и избирательностью взаимодействия компонента 2 с адсорбентом (энергией G_a).

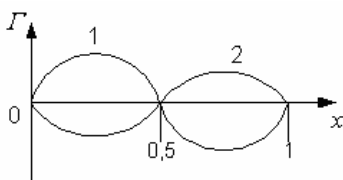


Рис. 3.8

Неполным аналогом величины G_s для несмешивающихся жидкостей 1 и 2 является их адгезия W_{12} , а величины G_a - адгезия к твердому веществу

второго компонента под слоем первого. Аналогия неполная, т.к. G_s и G_a могут быть как отрицательными, так и положительными. Такого рода характеристики предложены в решеточной модели растворов.

Положительное отклонение от идеальности ($G_s > 0$) означает, что компоненты смешиваются хуже, чем в идеальном растворе ($G_s = 0$). При этом раствор имеет некоторую тенденцию к самопроизвольному уменьшению концентрации смеси, что и произойдет при уходе на поверхность того компонента, которого меньше в растворе. Следовательно, при $x < 0,5$ растворенное вещество адсорбируется положительно, а при $x > 0,5$ – отрицательно (рис. 3.8, кривая 1).

Отрицательная величина G_s означает, что растворимость лучше, чем у идеальной смеси. Раствор имеет тенденцию к наиболее полному смешению, т.е. к поддержанию мольной доли компонента в растворе равной 0,5, поэтому из раствора на поверхность "выжимается" компонент, доля которого выше 0,5. Это ведет к отрицательной адсорбции второго компонента при $x < 0,5$ и к положительной при $x > 0,5$ (рис. 3.8 кривая 2). В идеальном растворе ($G_s = 0$) адсорбция равна нулю при любом составе смеси. Эти закономерности выполняются и на границе растворов с газовой средой.

Состав идеального раствора $x = 0,5$ наиболее выгоден, если компоненты имеют равное сродство к поверхности адсорбента. Если компонент 2 имеет преимущественное сродство к поверхности ($G_a < 0$), то это обогащает адсорбционный слой этим компонентом, смещая состав раствора, при котором адсорбция равна нулю в сторону повышенного содержания растворенного компонента (рис. 3.9 кривая 1). Такая тенденция сохраняется при отклонении от идеальности раствора (параметра G_s) в любую сторону. Адсорбционным азеотропом называется раствор, который повторяет по составу адсорбционный слой, т.е. дает нулевую величину адсорбции. При $G_s < 0$ точка азеотропа смещается в область повышенных концентраций раствора. В обратном случае точка азеотропа лежит левее эквимолекулярной смеси (рис. 3.9 кривая 2). В идеальном растворе ($G_s = 0$) при $G_a < 0$ адсорбция второго компонента положительна (рис. 3.9 кривая 3) и при $G_a > 0$ отрицательна при любом составе

раствора, что в основном и предполагалось при рассмотрении адсорбции ПАВ на границе с газовой средой.

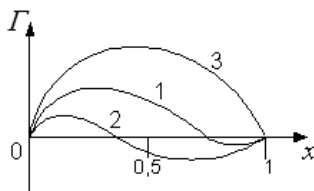


Рис. 3.9

Рассмотренные закономерности подтверждают возможность выделения тонкой пленки одной жидкости под слоем другой (глава 2.3) при избирательном смачивании. Необходимая для этого слабая взаимная растворимость ($G_s > 0$) естественна для несмешивающихся жидкостей.

Наиболее сильные поправки в рассмотренные выше простые случаи адсорбции ПАВ из растворов вносит химическое взаимодействие ПАВ с адсорбентом. Достаточно характерным в этом отношении является пример взаимодействия высших жирных кислот или их солей с оксидными твердыми адсорбентами. Последние, обладая в той или иной мере основными свойствами, химически взаимодействуют с кислотами, образуя на поверхности соединения типа солей жирных кислот, которые в силу плохой растворимости так и остаются на поверхности в химически связанном состоянии. Первым следствием этого, более сильного взаимодействия растворенного вещества с поверхностью, чем физические адсорбционные силы, является нарушение правил адсорбции и ориентации адсорбированных молекул - адсорбция идет в любой среде, на любой (в смысле гидрофильности) поверхности, имеющей активные центры подходящей химической природы. Молекулы при хемосорбции всегда ориентированы углеводородным радикалом к растворителю независимо от его полярности. Нарушается так же монотонная зависимость адсорбции от температуры, вытекающая из уравнения изотермы Гиббса. Химическая адсорбция инициируется нагреванием смеси. Поверхность твердого вещества после химической адсорбции дифильных молекул гидрофобизуется. Это обстоятельство широко используется для подготовки природных смесей твердых минералов к разделению по признаку смачиваемости - путем пенной или масляной флотации.

Хемосорбция, как правило, преобладает, если ПАВ является ионогенным, независимо от природы растворителя. В неполярных средах, где диссоциация ПАВ сильно затруднена или невозможна, важную роль начинает играть адсорбированная на поверхности твердого вещества вода. В этом слое адсорбированной воды и разыгрываются основные этапы хемосорбционного процесса - диссоциация физически сорбированного ПАВ и обменная химическая реакция. Выделяющаяся при кислотно-основном взаимодействии вода в неполярной среде остается в основном на поверхности адсорбента вместе с молекулами ПАВ, увеличивая толщину водного слоя на поверхности сорбента.

Хемосорбция ПАВ из водных растворов и, следовательно, гидрофобизация поверхности адсорбента, подготавливает следующий этап адсорбции - обычную физическую сорбцию ПАВ на гидрофобной поверхности. При этом образуется бимолекулярный адсорбционный слой, конечно при наличии в растворе достаточного количества ПАВ (рис. 3.10), а на изотермах

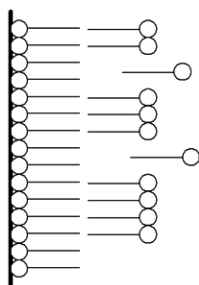


Рис. 3.10

адсорбции могут возникать хорошо различимые ступеньки (рис. 3.11) - одна соответствует образованию насыщенного гидрофобизирующего монослоя, а вторая - второму, гидрофилизующему насыщенному слою ПАВ. Если энергии химического взаимодействия молекул с поверхностью и физического взаимодействия их гидрофобных концов между собой близки, т.е. близки константы хемосорбции и физической сорбции, то ступенчатость изотермы сглаживается.

Хемосорбция в большей или меньшей мере необратима по отношению к изменению концентрации ПАВ, температуры, природы растворителя. Эта

особенность широко используется для модификации поверхности - чаще всего для ее гидрофобизации. Примером крупномасштабного применения гидрофобизации является обогащение полезных ископаемых методом пенной флотации. Она играет важную роль в процессе получения феррожидкостей (см. главу 13) Кроме ступенчатости изотермы (не обязательной) для хемосорбции характерна неоднозначность зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации c ПАВ - на начальном участке изотермы из-за полного хемосорбционного связывания первых порций ПАВ адсорбентом начальный участок кривой совпадает с осью ординат (рис. 3.11). Таким образом, имеется достаточное число признаков, позволяющих обнаружить хемосорбционное взаимодействие в системе раствор/твердое вещество. Появление упомянутых признаков должно в первую очередь служить поводом для более внимательного изучения химического состояния поверхности твердого вещества (часто это гидроксильный покров твердого вещества), а так же химических свойств полярных групп поверхностно-активных веществ, прежде всего кислотно-основных.

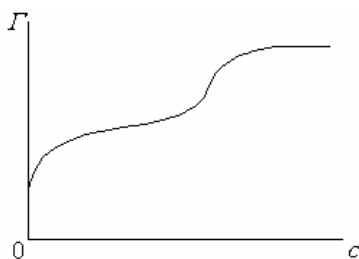


Рис. 3.11

Следует так же иметь в виду, что в подобных случаях решающее влияние может оказывать pH среды и наличие нейтральных неорганических солей в растворе и растворимых примесей в твердом веществе. Предметом особого внимания должны быть при этом многовалентные ионы, которые как правило переводят ионогенные ПАВ в нерастворимые соли.

3.7 Адсорбция на внутренней поверхности поликристаллических веществ

Можно с сожалением отметить, что десятилетиями коллоидная химия развивалась в основном как наука о коллоидных растворах с водной дисперсионной средой, что специфические для этих и подобных дисперсных систем проблемы вытеснили многие другие не менее важные проблемы коллоидной химии вообще и учения о поверхностно-активных веществах в частности. Этот краткий раздел имеет целью указать еще на один мир материальных объектов, сравнимый по многообразию и значимости с миром водных дисперсных систем. Это твердые поликристаллические вещества, т.е. практически все те вещества, которые используются в качестве конструкционных материалов. В первую очередь к ним относятся металлы и металлические сплавы. ПАВ играют решающую роль в формировании структуры сплавов, но по строению эти вещества не имеют ничего общего с дифильными молекулами.

Обширным и таящим неожиданности (высокотемпературная сверхпроводимость и др.) является класс керамических материалов, однако по многообразию, систематичности и поучительности сведений о роли ПАВ в твердых веществах металлы находятся вне конкуренции.

Прежде всего следует обратить внимание на то, что фактическая прочность металлов в сотни раз меньше теоретической. Основная причина потери прочности - дефектность кристаллической решетки и самым распространенным видом дефектов является поликристалличность структуры, а так же примеси посторонних атомов. Поликристалличность - неотъемлемая черта строения массовых конструкционных металлов. Уже отмечалось, что межкристаллитная граница имеет поверхностное натяжение и способна адсорбировать на себе всевозможные примеси. По признаку способности к адсорбции примесные компоненты сплавов относятся к поверхностно-активным веществам. Ограниченная растворимость одних примесей делает их сходными с мицеллообразующими веществами, а плохая совместимость (низкая растворимость) других примесей придает гетерогенность многим металлическим сплавам.

В железе (стали) в силу известных особенностей технологии получения железа (восстановление оксидов углеродом) основными примесными

компонентами являются углерод, карбиды, ферриты примесных металлов, оксиды двух- и трехвалентного железа. Во многих металлах содержится примесь фосфора, серы, кремния. Универсальная "примесь" - это пустоты. "Атомом пустоты" является вакансия - один незанятый узел кристаллической решетки.

Характерная особенность твердой среды и твердых растворов с точки зрения протекания в них процессов адсорбции, мицеллообразования, коагуляции, капиллярных эффектов, состояния пленочных фаз и других поверхностных явлений заключается в неравновесности состояния этих систем. Неравновесность обусловлена очень малой (практически нулевой) скоростью диффузии примесей в кристаллической решетке, в том числе к поверхности. По этой причине состояние и свойства металлов решающим образом зависят от того, в какой мере будет позволено пройти в них процессам перераспределения примесей (включая вакансии) на стадии кристаллизации сплава. Мощным средством регулирования этих процессов является термообработка - закалка (резкое охлаждение металла), отпуск (выдержка при повышенной температуре) и другие операции термообработки.

Не менее важна способность металлов и любой другой среды к самоочищению при кристаллизации. Фронт кристаллизации вытесняет любые примеси - посторонние атомы, вакантные узлы, коллоидные частицы и т.д. Именно поэтому лед в соленых морях состоит из пресной воды, а перекристаллизация является эффективным способом очистки веществ. Примеси, в том числе коллоидные, при кристаллизации выталкиваются на межкристаллитные границы. Аналогичные явления происходят при переходе жидкокристаллических веществ из нормального в ЖК состояние, а в некоторой мере и при полимеризации мономеров. Это ведет к коагуляции коллоидных растворов в этих средах.

Вытеснение примеси из растущего кристалла требует времени и тем большего чем больше размер кристалликов. По этой и другим причинам резкое переохлаждение расплава, т.е. быстрая кристаллизация создает мелкокристаллическую структуру, медленное охлаждение - крупнозернистую структуру. Размер кристаллов обычным образом влияет на величину удельной межкристаллитной поверхности, а, следовательно, и на ее насыщенность примесными компонентами сплава. При постоянстве содержания примеси в материале ее состояние на межфазной границе может изменяться от состояния

разреженного или насыщенного адсорбционного монослоя до состояния пленки (тонкой или толстой) и дисперсных частиц более или менее округлой формы. Выделение примеси в виде частиц можно рассматривать как результат собирания пленки в капли при плохом смачивании кристаллов металла выделившейся примесной фазой.

На поверхности твердого вещества, в том числе внутренней, диффузия должна быть выражена более сильно из-за меньшего числа соседей у диффундирующего атома на поверхности, чем в объеме. Таким образом, межкристаллитные границы это также и каналы для диффузионного перераспределения компонентов поликристаллического материала, в том числе основного (металла) и универсальной примеси (дефектов решетки). Примесные атомы на межкристаллитной границе могут облегчать или затруднять диффузию. Легирование металлов часто направлено на регулирование именно этого свойства внутренней поверхности, а через него на зернистость, прочность, термостойкость, коррозионную стойкость, электропроводность, намагниченность и другие свойства металлов и сплавов. Коррозионная стойкость зависит, например, от скорости диффузии кислорода в металл, а прочность - от диффузионной подвижности вакансий и других дефектов решетки. Последние диффундируют в область больших механических напряжений, объединяются здесь и образуют зародыш трещины. Уменьшить подвижность и концентрацию дефектов это значит повысить прочность и термостойкость металла. В сплаве для лопаток газовых турбин реактивных двигателей на основе никеля эту функцию выполняет примесь бора (0,1% - общее содержание и несколько процентов на межзеренных границах). В дюралюминии (основа Al + 4,5% Cu + 0,5% Mg + 0,5% Mn) - это соединения Cu и Al, которые при старении закаленного (т.е. мелкозернистого) сплава выделяется из сплава на стыках зерен и "пломбирует" каналы диффузии вакансий. Высокий отпуск стали (выдержка при температуре 0,4 - 0,5 от температуры плавления) позволяет пластинчатым частицам магнетита и карбида железа собраться в округлые частицы, что сильно снижает разупрочняющее действие этих веществ на сталь.

На внешней поверхности адсорбция примесей выражена обычно сильнее, чем на внутренней. На поверхности железа с содержанием фосфора 0,1% после выдержки при 1450°C концентрация фосфора достигает 100%. Поверхность никеля, содержащего 99,999% основного вещества, после выдержки при 600-

900°C покрывается монослоем серы, вышедшей на поверхность из объемной фазы металла. В сплаве никель - медь (20% меди) поверхностный слой на 90% состоит из меди [3].

Приведенные примеры показывают, что поверхностная активность и примесей и основных компонентов сплавов весьма велика даже при высоких температурах.

3.8 Электрокапиллярность

Влияние взаимодействия между адсорбированными молекулами на поверхностное натяжение наглядно проявляется, если эти молекулы диссоциируют на ионы (ионогенные ПАВ). Взаимное отталкивания адсорбированных одноименно заряженных ионов направлено на увеличение занимаемой ими площади, т.е. действует противоположно силе поверхностного натяжения и, следовательно, уменьшает его. Этот эффект называется электрокапиллярным. Он хорошо изучен. Уравнение, связывающее электрические характеристики поверхности и величину ее натяжения получается из уравнения изотеры адсорбции Гиббса для ионов: $\Gamma_i = - d\sigma / d\mu_i$, в котором химический потенциал ионов включает в себя работу $z_i F \Psi_s$ их переноса из нейтрального раствора на поверхность с электрическим потенциалом Ψ_s . Здесь и далее z_i - зарядовое число ионов (валентность), включая и его знак. В случае идеальных растворов изменение химического потенциала при изменении концентрации ионов в растворе будет включать и слагаемое, связанное с сопутствующим изменением величины потенциала поверхности

$$d\mu_i = z_i F d\Psi_s + RTdc/c$$

После подстановки этого выражения в уравнение Гиббса оно будет выглядеть следующим образом:

$$d\sigma = - \Gamma_i (z_i F d\Psi_s + RTdc/c)$$

Произведение $z_i F \Gamma_i$, где F - число Фарадея , это заряд поверхности q_s , поэтому

$$d\sigma = - q_s d\Psi_s + \Gamma_i RT dc/c \quad (3.23)$$

При постоянстве концентрации ПАВ в растворе уравнение (3.23) сводится к уравнению Липпмана - уравнению электрокапиллярности

$$d\sigma = - q_s d\Psi_s \quad (3.24)$$

Электрический потенциал поверхности Ψ_s связан с ее зарядом q_s известной формулой электростатики: $\Psi_s = q_s / C$, где C удельная (на единицу поверхности) электрическая емкость поверхности, которую в простейших случаях можно считать постоянной. В этом случае уравнение (3.24) легко интегрируется и дает электростатическое слагаемое σ_e поверхностного натяжения:

$$\sigma_e = - C \Psi_s^2 / 2 \quad (3.25)$$

Полное натяжение поверхности является алгебраической суммой натяжения σ_0 незаряженной поверхности и электрокапиллярного эффекта σ_e :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_e \quad (3.26)$$

Уравнение (3.25) описывает мысленный или действительно осуществляемый процесс заряжения поверхности в растворе постоянного состава. Практически он осуществим на границе ртути с раствором электролита путем подачи разности потенциалов U между ртутью и раствором от внешнего источника. Полученные этим путем зависимости $\sigma(U)$ называются электрокапиллярными кривыми (рис. 3.12). Они соответствуют уравнениям (3.24), (3.25) и подтверждают роль отталкивания сорбированных молекул (ионов) в снижении натяжения раствора. Примечательная особенность электрокапиллярных кривых – наличие на них максимума натяжения. В соответствии с формулой (3.26) максимум натяжения должен приходиться на нулевую величину потенциала поверхности.

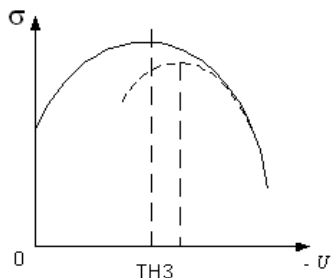


Рис. 3.12

Отличное от нуля положение максимума на оси потенциалов означает наличие у ртути в данном растворе собственного естественного потенциала и для его нейтрализации на ртуть нужно подать определенный внешний потенциал противоположного знака (рис. 3.12). Он является одной из характеристик электрохимической системы ртуть/раствор и называется потенциалом нулевого заряда поверхности, а чаще просто точкой нулевого заряда (ТНЗ). В соответствии с (3.24) слева от ТНЗ поверхность заряжена положительно, а справа – отрицательно.

При введении в водную фазу ионогенного поверхностно-активного вещества его поверхностно-активный ион, т.е. органический ион большого размера, будет хорошо адсорбироваться только тогда, когда заряд поверхности ртути противоположен по знаку заряду иона. Соответственно этому натяжение уменьшается только на одной из ветвей кривой и ТНЗ смещается в катодную область поляризации поверхности в растворах анионоактивных ПАВ и в анодную в обратном случае (рис. 3.12).

3.9 Измерение поверхностного натяжения

В экспериментальных исследованиях дисперсных систем и поверхностных явлений применяется множество различных физических и химических методов. Среди них есть универсальные, такие, например, как измерение концентрации, прозрачности, электрической проводимости растворов, но есть и специфические методы. К их числу относится измерение поверхностного натяжения, хотя в большинстве случаев оно, казалось бы, сводится к тривиальному измерению силы, действующей на единицу длины некоторого периметра. Тонкости связаны

с учетом разнообразных поправок при вычислении натяжения по величине измеренной силы или давления.

Измерение натяжения основано на его макроскопических проявлениях: подъеме жидкости в капилляре, избыточном давлении в пузырьке газа, втягивании смачиваемой пластинки в жидкость и так далее. Соответственно этому различают и методы измерения натяжения:

1. Метод капиллярного поднятия.
2. Метод максимального давления пузырька газа.
3. Метод счета капель жидкости (сталагмометрический метод).
4. Метод отрыва кольца.
5. Метод капиллярных волн.

Согласно формуле (2.6), при полном смачивании капилляра поверхностное натяжение σ выражается через высоту h капиллярного поднятия жидкости следующим образом:

$$\sigma = \Delta \rho g h / K \quad (3.27)$$

где $K=2/r$ кривизна поверхности мениска в полностью смачиваемом капилляре. Эта простая формула оказывается не точной вследствие того, что под действием силы тяжести нарушается сферичность мениска – он становится более плоским, т.е. его кривизна на оси капилляра становится меньшей чем в отсутствие силы тяжести или фактический радиус мениска r увеличивается по сравнению с радиусом капилляра r_0 . При полном смачивании соотношение между ними определяется формулой Релея [4, 5]:

$$r = r_0 [1 + (1/3)(r_0/h) - 0,1288(r_0/h)^2 + 0,1312(r_0/h)^3] \quad (3.28)$$

В методе максимального давления пузырька измеряется давление газа P , при котором пузырек газа, выдуваемый в жидкость через тонкий капилляр, отрывается от его конца. Это давление должно быть равно капиллярному давлению в газовом пузыре с радиусом равным радиусу капилляра, поэтому (4.1),

$$\sigma = Pr/2 \quad (3.29)$$

По той же причине, что и при капиллярном поднятии фактический радиус r отрывающегося пузырька оказывается меньше радиуса капилляра r_0 . По формуле Шредингера [4, 5]:

$$r=r_0[1-(3/2)(r_0/h)-(1/6)(r_0/h)^2] \quad (3.30)$$

Для придания единообразия с формулой Релея здесь давление отрыва пузырька P выражено через эквивалентную ему высоту столба исследуемой жидкости $h=P/\rho g$. Таким образом, если не учитывать искажение формы мениска, то вычисленное натяжение окажется завышенным по сравнению с его фактической величиной. Формула Шредингера, как и формула Релея, справедлива при достаточно малой величине отношения (r_0/h) .

Простейшая теория сталагмометрического метода подразумевает, что капля жидкости отрывается от кончика капилляра (трубки) когда ее вес (mg) станет равен силе натяжения $2\pi r_0\sigma$, действующей на линию, длина которой $2\pi r_0$ равна длине окружности с радиусом r_0 , равным радиусу капилляра. Отсюда

$$\sigma= mg/2\pi r_0 \quad (3.31)$$

Масса капли m вычисляется путем счета числа капель и измерения их общей массы. Эта формула дает очень грубую оценку величины натяжения. Основные причины неточности две. Первая - фактически перед отрывом капля соединена с капилляром шейкой, радиус которой r меньше радиуса капилляра r_0 . Образование шейки является следствием того, что верхняя часть капли имеет цилиндрическую кривизну и для создания здесь примерно того же капиллярного давления, что и в нижней части капли, ее радиус должен стать заметно меньшим. Вторая - наблюдения показали, что на самом деле отрывается не одна, а две капли. Вторая (меньшего размера) образуется за счет стягивания в каплю сильно растянутой шейки, возникающей при отрыве капли. Поправки на эти эффекты существуют в виде таблиц. Характер этих поправок таков, что вместо величины $(1/2\pi)$ в формуле (3.31) появляется переменный коэффициент, величина которого

монотонно растет от 0,172 до 0,2559 при уменьшении объема V отрывающихся каплей от $V=5000 r_o^3$ до $0,403 r_o^3$.

Метод отрыва кольца (дю-Нуи) считается наиболее точным. Он основан на измерении силы F , необходимой для отрыва от поверхности жидкости кольца из тонкой проволоки радиусом R . По элементарной теории

$$\sigma = F / 4\pi R \quad (3.32)$$

Точность сильно зависит от смачиваемости кольца и точности его геометрии. В формулу входит удвоенная длина окружности кольца $2\pi R$, так как пленка тянувшейся за кольцом жидкости имеет две стороны. Основным источником ошибок в методе дю-Нуи – непараллельность кольца поверхности жидкости в момент его отрыва.

Метод капиллярных волн основан на зависимости скорости u распространения волн по поверхности жидкости от ее натяжения:

$$u = g\lambda / 2\pi + 2\pi\sigma / \rho\lambda \quad (3.33)$$

Эта формула выведена Томсоном (лордом Кельвином) еще в 1871 году. В эксперименте обычно измеряется длина волны λ . Она определяется частотой колебаний f и так как скорость $u = \lambda f$, то

$$\sigma = (\rho f^2 / 2\pi) \operatorname{cth}(2\pi H / \lambda) \lambda^3 - (\rho g / 4\pi^2) \lambda^2 \quad (3.34)$$

Формула (3.33) предполагает, что толщина H слоя жидкости в кювете существенно больше длины волны. В общем же случае необходима поправка равная $\operatorname{cth}(2\pi H / \lambda)$, которая и внесена в формулу (3.34).

Метод капиллярных волн является динамическим, т.е. даваемые им результаты должны зависеть от соотношения между частотой возмущений поверхности и временем установления равновесного состава поверхности (см. параграф 3.5). Опыт показывает [5], что измеренное натяжение растворов обычных ПАВ близко к его статической величине. Заметное различие между

статической и динамической величиной натяжения имеет место в растворах полимерных поверхностно-активных веществ, каковыми в принципе являются все водорастворимые полимеры. Это обусловлено как медленностью установления равновесия в полимерных системах, так и их особыми реологическими (деформационными) свойствами (см. главу 10). В связи с этим следует критически относиться к данным о натяжении полимерных растворов, полученным любым методом.

3.10 О задачах по поверхностно-активным веществам

При очевидной важности поверхностно-активных веществ и наличии развитой индустрии их производства и применения [1, 2] трудно предложить пример выполнения расчетов прикладного типа по этой теме – расчетов, которые могли бы составить основу проектирования какого-либо процесса или аппарата, связанного с функционированием этих веществ. Вероятно единственной и действительно необходимой задачей прикладного характера является расчет количества ПАВ, необходимого для выполнения им требуемой функции. Пример такого расчета приведен в разделе "Решение типовых задач" главы "Граница раздела фаз". Он достаточно универсален, поскольку основан на использовании только общедоступных данных о свойствах веществ, но не раскрывает деталей, связанных с основной индивидуальной характеристикой типичных ПАВ – их поверхностной активностью. Этот параметр сам по себе не имеет большого прикладного значения, поскольку, во-первых, относится исключительно к водным растворам и, во-вторых, характеризует поведение ПАВ только на границе с газовой фазой (обычно – воздухом). Задачи, связанные с измерением самой поверхностной активности, критической концентрации мицеллообразования, предельной адсорбции и других параметров индивидуальных веществ, относятся к области их лабораторных исследований. По этому направлению имеется специальная литература, в том числе учебная [6], и настоящее издание не претендует на ее замещение.

Больше возможностей для расчетов инженерного типа дает константа адсорбционного равновесия и емкость насыщенного мономолекулярного слоя (предельная адсорбция). Эти параметры вместе с уравнением Ленгмюра (1.10), (3.5) или БЭТ (1.21) позволяют найти соотношение между количеством дисперсного материала (сорбента), количеством ПАВ и его концентрацией в

исходном растворе - до установления адсорбционного равновесия, обеспечивающее требуемый уровень заполнения поверхности сорбента. Это особенно важно при проектировании аппаратов непрерывного действия. Ниже дан пример соответствующих расчетов, в которых константа равновесия и емкость монослоя фигурируют как произвольные параметры задачи.

3.10.1 Рассчитать равновесные параметры адсорбции ПАВ c и Γ по исходной концентрации c_0 , объему раствора V и поверхности сорбента A при заданных величинах константы адсорбционного равновесия k и емкости монослоя Γ_m .

Решение задачи основано на уравнении материального баланса

$$c_0V = cV + \Gamma A.$$

В пределах применимости уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра (3.5) $\Gamma = kc/(1+kc)$ при его подстановке в уравнение баланса последнее сводится к алгебраическому уравнению:

$$a_1c^2 + a_2c + a_3 = 0, \text{ где}$$

$$a_1 = kV, \quad a_2 = V - (c_0V - A\Gamma_m)k, \quad a_3 = c_0V - \text{коэффициенты уравнения,}$$

$Dt = 4a_1a_3 - a_2^2$ - детерминант уравнения, который должен иметь отрицательный знак. Коэффициент a_2 может иметь любой знак. Приемлемое значение равновесной концентрации раствора дает один из корней алгебраического уравнения

$$c = (-a_2 + Dt^{1/2}) / 2a_1$$

Равновесная величина адсорбции вычисляется после этого по уравнению Ленгмюра. Представляет так же интерес доля ПАВ в адсорбированном состоянии $\Gamma A / c_0V$ от общего количества c_0V ПАВ в системе. Результаты расчетов при $k = 200 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, $\Gamma_m = 8 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль}/\text{м}^2$, $V = 0,0005 \text{ м}^3$ и $A = 100 \text{ м}^2$ различных исходных концентрациях раствора c_0 представлены в таблице 3.1 График (рис. 3.13) зависимости адсорбции от исходной концентрации раствора показывает, что при заданных параметрах задачи адсорбция близка к насыщению. Доля адсорбционно связанного вещества значительна (0,229) при малой концентрации раствора и существенно уменьшается с ростом концентрации (до 0,064 при $c_0 = 0,02 \text{ кмоль}/\text{м}^3$). Следует иметь ввиду, что эта зависимость не может называться изотермой адсорбции. Изотерма это зависимость адсорбции от

равновесной концентрации раствора. В данном случае изотерма будет немного отличаться от приведенной зависимости – график слегка сдвинется влево.

Таблица 3.1 $a_1=kV=0,1 \text{ м}^6/\text{кмоль}$

c_0 , кмоль/м ³	$a_2 \cdot 10^4$, м ⁶	$a^3 \cdot 10^6$, кмоль	$Dr \cdot 10^6$, м ⁶	c , кмоль/м ³	$\Gamma \cdot 10^{-9}$, кмоль/м ²	$\Gamma A / c_0 V$
0	6,6	0	0,44	0	0	0
0,002	4,6	1	0,61	0,0016	2,29	0,229
0,004	2,6	2	0,87	0,0034	3,56	0,178
0,006	0,6	3	1,20	0,0052	4,36	0,145
0,008	-1,4	4	1,62	0,0071	4,92	0,123
0,010	-3,4	5	2,12	0,0090	5,33	0,107
0,012	-5,4	6	2,69	0,0109	5,65	0,094
0,014	-7,4	7	3,35	0,0128	5,89	0,084
0,016	-9,4	8	4,08	0,0148	6,10	0,076
0,018	-11,4	9	4,90	0,0168	6,26	0,070
0,020	-13,4	10	5,80	0,0187	6,40	0,064

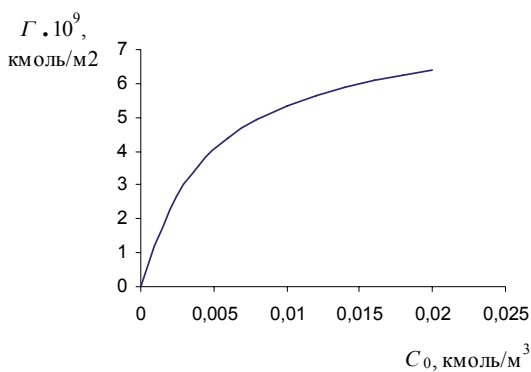


Рис. 3.13

Литература

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия. 1981. С. 304
2. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник. Под ред. Абрамзона А.А. – М.: ТОО НТР "Гиперокс". 1993. С. 270
3. Бокштейн Б.С. Атомы блуждают по кристаллу. М. Наука. 1984. С.208
4. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М-Л. ОГИЗ. 1947. С. 552
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.- М.: Мир. 1979. С. 568
6. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Лаврова И.С. – М.: Высшая школа. 1983. С. 216

4. Капиллярные явления

4.1 Основные понятия

Поверхностное натяжение направлено на уменьшение площади межфазной границы, поэтому в отсутствие внешних по отношению к межфазному слою сил плоская граница не может существовать. В сосуде с жидкостью внешней силой, обеспечивающей существование плоской поверхности жидкости, является реакция стенок сосуда. В концентрированной пене или эмульсии такой силой является давление со стороны соседних пузырьков или капель, которое деформирует их в многогранники с плоскими гранями.

В двухфазных системах в отсутствие внешних сил, а так же в трехфазных системах, имеющих общую линию соприкосновения трех фаз, межфазные границы искривлены. В частности, свободно висят капля жидкости имеет сферическую форму, так как ей соответствует минимальная площадь межфазной границы $4\pi r^2$, где r - радиус капли.

Рассмотрим шаровой сегмент "отрезанный" от сферической капли, (рис. 4.1). В соответствии с принципами механики (статики) действие отброшенной части сферы заменим силами, с которыми она действовала на сегмент. Это сила поверхностного натяжения границы двух фаз σ_{12} и разность давлений $P_1 - P_2$ во внутренней (1) и наружной (2) фазе.

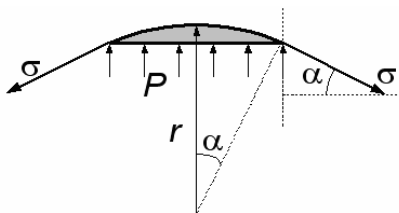


Рис. 4.1

Сила натяжения действует на линию разреза длиной $2\pi r \sin\varphi$ по касательной к сферической поверхности сегмента, а разность давлений действует на основании сегмента площадью $\pi(r\sin\varphi)^2$. По условию равновесия сегмента векторная сумма этих сил равна нулю:

$$2\pi r \sin\varphi \cos(\pi/2 - \varphi)\sigma_{12} - \pi (r\sin\varphi)^2 (P_1 - P_2) = 0$$

Отсюда следует формула Лапласа:

$$P_k = 2\sigma_{12}/r \quad (4.1)$$

где $P_k = P_1 - P_2$ - капиллярное давление - разность давлений двух фаз, разделенных искривленной поверхностью. Положительный знак означает, что давление внутри капли выше, чем в сфере. Знак и величина P_k не зависят от того, какая фаза находится внутри капли, а какая снаружи. Давление всегда повышено в той фазе, которая охватывается поверхностью. Следует обратить внимание на аналогию, а точнее на идентичность (с точки зрения механического описания) капиллярного давления и натяжения поверхности с одной стороны и избыточного давления внутри сферического сосуда и напряжения (на единицу длины) в его оболочке с другой стороны. Аналогия сохраняется и при не сферической форме капли и сосуда, например, эллипсоидальной. Это утверждение требует пояснения и развития, т.к. из него вытекают важные следствия. Прежде всего, необходимо обобщить понятие радиуса в формуле Лапласа на случай несферической капли (сосуда). Можно показать, усложнив тригонометрическую часть задачи, что при произвольной форме капли (оболочки) формула Лапласа (4.1) имеет вид:

$$P_k = K\sigma_{12} \quad K = 1/r_1 + 1/r_2$$

Здесь K - кривизна поверхности, r_1 и r_2 - радиусы кривизны двух ортогональных линий на поверхности (обычно используются главные радиусы - такие, что один из них максимален, а другой - минимален). В частном случае сферы $r_1 = r_2 = r$ и $K = 2/r$.

Очевидно, что как в сосуде с газом, так и в капле давление одинаково во всех областях, охваченных поверхностью раздела фаз или оболочкой сосуда. В этом состоит условие отсутствия потоков внутри капли (сосуда). Из равенства давления в разных частях сосуда и формулы (4.1) следует хорошо известный в механике результат - напряжения максимальны в тех частях оболочки, которые имеют минимальную кривизну, т.е. в случае вытянутого эллипсоида напряжения

максимальны в экваториальной области оболочки и минимальны на полюсах эллипсоида. Применительно к поверхностному натяжению разных участков капли эллиптической формы такой результат может показаться неправильным, т.к. до сих пор предполагалось, что натяжение при данной температуре зависит только от состава фаз. Различие натяжений на экваторе и полюсах эллипсоида означало бы, что оно зависит от ориентации поверхности. Разумеется, что в изотропной жидкости в отсутствие градиента давления в капле и вне ее, капля может быть только сферической, т.е. натяжение не зависит от ориентации межфазной границы.

Если имеется несферичность, то это означает анизотропию свойств жидкости или наличие градиента давления в изотропной среде или наличие градиента температуры или состава вдоль поверхности капли. Практически эллиптичность капель или пузырей газа можно создать вращением капли (или жидкости с пузырьком газа) вокруг некоторой оси. В этом случае за счет центробежной силы возникает различие в давлении на полюсах и экваторе вращающейся капли, а натяжение не зависит от ориентации поверхности. Можно, однако, сферическую каплю вытянуть в эллипсоид действием достаточно сильного электрического поля (или магнитного поля, если это капля магнитной жидкости). Поле наводит анизотропию внутренней структуры жидкости (ориентацию или поляризацию молекул); тонкая структура поверхности зависит от ориентации молекул относительно поверхности, поэтому и натяжение зависит от ориентации поверхности относительно осей анизотропии вещества.

Многим твердым веществам анизотропия присуща в силу их кристаллического строения, поэтому различные грани кристалла имеют разное по величине натяжение. Постоянство капиллярного давления внутри равновесного по форме кристалла означает в этом случае, что давление может быть выражено через натяжение σ_i любой грани и ее расстояние L_i до некоторого центра кристалла. Величина L_i заменяет радиус кривизны в формуле Лапласа, поэтому

$$\sigma_1 / L_1 = \sigma_2 / L_2 = \sigma_3 / L_3 = \dots$$

Это соотношение известно как правило Вульфа.

Различие натяжений разных граней кристаллов играет фундаментальную роль в практическом материаловедении, в частности, в металлургии. Сплавы, керамика и другие кристаллические материалы - это поликристаллические вещества, т.е. в них имеются границы между соседними кристаллами с различной ориентацией кристаллографических осей и, следовательно, эти границы, как и всякие другие границы, имеют определенную величину поверхностного натяжения. Таким образом, однофазный, с точки зрения химического состава и агрегатного состояния, поликристаллический материал обладает хорошо развитой внутренней поверхностью, которая не является межфазной, но, тем не менее, обладает всеми свойствами последней - способностью адсорбировать примеси, тенденцией к самопроизвольному сокращению (росту размера кристалликов) и т.д. По этой причине искусство металлурга состоит в умении управлять адсорбцией примесей на межкусталлитных границах, размером кристаллитов (дисперсностью) и т.д. в тот короткий период жизни сплава, когда зарождаются кристаллы и сохраняется подвижность их границ и атомов примеси. Другой, не менее важной причиной нарушения сферичности капель является соприкосновение капли одновременно с двумя различными фазами. Новизна этой ситуации и в том, что она возможна только в трехфазных гетерогенных системах. Простейший пример такой системы - капля жидкости (фаза 2) на поверхности твердого вещества (фаза 1), окруженная газовой фазой (фаза 3).

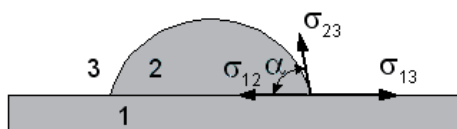


Рис. 4.2

Общая линия соприкосновения трех фаз называется периметром смачивания. На схеме (рис. 4.2) она представлена точкой пересечения трех линий, изображающих три межфазные границы. На единицу длины периметра смачивания (точку на схеме) действуют силы натяжения каждой из трех границ. Периметр может перемещаться только по подложке - поверхности твердого тела, поэтому

поведение капли будет определяться суммарной силой, действующей на единицу длины периметра в этой плоскости, т.е. суммой проекций всех сил натяжения на направление возможного движения:

$$f = \sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23} \cos \alpha \quad (4.2)$$

Если f отличается от нуля, то периметр будет двигаться. При $f > 0$ капля растекается. В обратном случае ($f < 0$) капля собирается под действием поверхностных сил. Условие $f > 0$ является условием растекания. В том и другом случае процесс заканчивается достижением равновесного значения угла α , который называется краевым углом смачивания и обозначается буквой Θ . При этом $f = 0$, т.е.

$$\sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23} \cos \Theta = 0 \quad (4.3)$$

Это соотношение известно как формула Юнга. Условие растекания $f > 0$ может быть заменено эквивалентным условием $\alpha > \Theta$, где α - произвольный первоначальный угол соприкосновения фаз на периметре смачивания.

Особый случай соответствует явлению неограниченного растекания. При растекании краевой угол α уменьшается и при неограниченном растекании достигает нулевой величины, но процесс на этом не прекращается. Это значит, что в формуле (4.2) даже при величине $\cos \alpha = 1$ движущая сила растекания f остается положительной, т.е. $\sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23} > 0$ и процесс будет продолжаться неограниченно, поскольку неравенство $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$ сохраняется. В действительности это формальное объяснение и оно некорректно. При неограниченном растекании, которое действительно имеет место, капля жидкости превращается в мономолекулярную пленку. Жидкость, как одна из фаз трехфазной системы, перестает при этом существовать, понятия натяжения жидкости и угла смачивания теряют смысл. Дальнейшее поведение того, что раньше было жидкостью, а стало двухмерным веществом, должно рассматриваться уже с позиций, принятых в описании такого состояния веществ

– с помощью понятия давления двухмерного вещества, уравнений его состояния, адсорбции.

В капле, лежащей на подложке, как и в свободной капле, давление повышено на величину $P_k = 2\sigma_{23} / r = 2\sigma_{23} \sin\Theta / r_0$, где r - радиус сферической поверхности капли, а r_0 - радиус пятна контакта жидкости с подложкой. Капиллярное давление в данном случае не нужно учитывать как возможную причину движения капли. Это вытекает из общих принципов механики - некоторая обобщенная сила (в данном случае P_k) участвует в процессе в качестве движущей силы (со знаком + или -) только тогда, когда она совершает в этом процессе работу. Последнее возможно в обратимом процессе тогда и только тогда, когда изменяется сопряженная с данной силой обобщенная координата. По отношению к давлению сопряженной координатой является объем (капли). При растекании или собирании ее объем не меняется, поэтому P_k "не работает". В то же время меняются координаты, сопряженные с натяжениями σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} , - площади соответствующих межфазных поверхностей A_{12} , A_{13} , A_{23} , что и учтено в выражении силы f через параметры трехфазной системы. Указанный принцип позволяет во всех и сложных и простых случаях выделить необходимый и достаточный набор параметров состояния системы, определяющих ее поведение. Число таких параметров называется, как известно, числом степеней свободы системы.

Равновесная форма капли, т.е. величина угла Θ , отражает взаимодействие жидкости с подложкой. Если $\Theta < \pi/2$, то считается, что поверхность твердого вещества смачивается данной жидкостью; случаю $\Theta = 0$ отвечает полное смачивание. В обратном случае ($\Theta > \pi/2$) поверхность считается несмачиваемой. Смачивание означает, что взаимодействие жидкости с подложкой (прилипание) оказывает более сильное влияние на форму капли, чем взаимодействие молекул жидкости между собой. Последнее проявляется в величине поверхностного натяжения жидкости. Чем оно выше, тем хуже при прочих равных смачивающая способность жидкости. Ртутью, например ($\sigma = 0,47$ Дж/м²) почти никакие вещества не смачиваются (кроме ряда металлов).

Вещества, которые смачиваются водой, называются гидрофильными. Это вещества с ионным типом связи атомов, т.е. полярные с точки зрения

поляризованности межатомной связи (водонерастворимые соли, стекло, оксиды металлов и т.д.). Вещества с неполяризованной связью атомов (ковалентная, молекулярная) являются гидрофобными, т.е. водой не смачиваются (графит, твердые парафины и др.).

Неполярными жидкостями с низким поверхностным натяжением (углеводороды, фреоны) хорошо смачиваются все вещества, в том числе полярные. Тем не менее, некоторые твердые вещества лучше смачиваются водой, чем углеводородом, а некоторые хуже. Мерой относительного сродства двух несмешивающихся жидкостей к поверхности является избирательная смачиваемость, которая определяется краевым углом капли одной из жидкостей, нанесенной на поверхность твердого вещества под слоем другой жидкости. При этом выполняются все те же соотношения, что и при смачивании в газовой среде, но σ_{23} и σ_{13} являются натяжениями границ жидкости и твердого вещества с другой жидкостью. В дальнейшем, когда в качестве третьей фазы (среды) фигурирует газ, индекс 3 будет опускаться, т.е. вместо σ_{23} и σ_{13} будут использоваться обозначения σ_2 и σ_1 и тому подобное.

Другой характеристикой взаимодействия двух конденсированных фаз 1 и 2 между собой является адгезия W_{12} - удельная (на единицу поверхности контакта фаз) работа по их разъединению с образованием двух новых межфазных поверхностей - каждой из разъединяемых фаз со средой, в которой осуществляется разъединение (рис. 4.3).

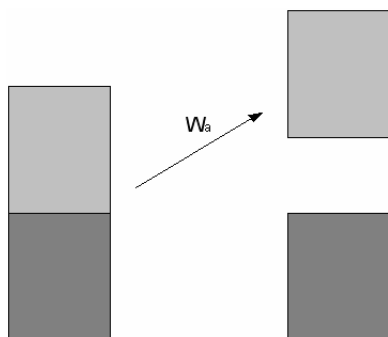


Рис. 4.3

Из определения натяжения как работы образования межфазной поверхности (в газовой среде) непосредственно следует:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (4.4)$$

Если одна из разъединяемых фаз (например, 1) твердая, то возникает необходимость выразить в (4.4) неизмеряемые величины натяжений σ_1 и σ_{12} с помощью (4.3) через измеряемые величины σ_2 и Θ . Это приводит к формуле Дюпре:

$$W_{12} = \sigma_2 (1 + \cos \Theta) \quad (4.5)$$

При полном смачивании ($\Theta = 0$, $\cos \Theta = 1$) адгезия достигает своей максимально возможной величины, равной $2\sigma_2$. Эта величина называется когезией жидкости. Согласно определению (4.4) когезия $W_{22} = 2\sigma_2$ есть частный случай адгезии, когда однородная фаза ($\sigma_1 = \sigma_2$, $\sigma_{12} = 0$) разделяется на две части по сечению с единичной площадью. Рассмотренное выше формальное условие неограниченного растекания эквивалентно условию $W_{12} > W_{22}$, что, согласно (4.5), исключено. При полном отсутствии смачивания ($\Theta = \pi$, $\cos \Theta = -1$) формально $W_{12} = 0$, однако практически взаимодействие веществ любой природы между собой имеет конечную величину и потому в любом случае $W_{12} > 0$. Это означает, что случай $\Theta = \pi$ является абстракцией.

Наглядно капиллярные силы проявляют себя поднятием жидкости в капилляре (рис. 4.4), что и дало название всей группе аналогичных явлений. Равновесную высоту поднятия h в капилляре радиуса r_k при угле смачивания Θ обычно находят из равенства $P_k = P_g$ капиллярного давления $P_k = 2\sigma / r$ гидростатическому давлению столба жидкости в капилляре $P_g = \rho gh$, где ρ - плотность жидкости и g - ускорение свободного падения:

$$h = 2\sigma / \rho g r = 2\sigma \cos \Theta / \rho g r_k \quad (4.6)$$

где $r = r_k / \cos \Theta$ - радиус поверхности мениска. Величина $2/r$ представляет собой кривизну поверхности мениска. Следует, однако, более детально рассмотреть причину капиллярного поднятия, подтвердить наличие капиллярного давления в этом случае - когда изогнутая поверхность мениска опирается на стенки капилляра.

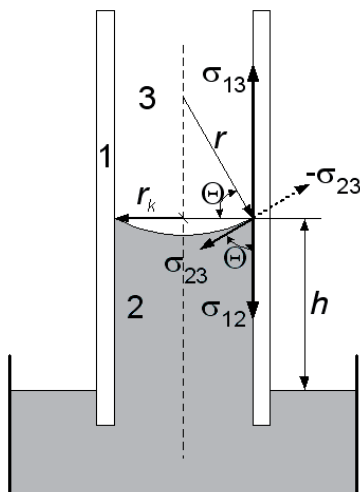


Рис. 4.4

Согласно (4.3) при равновесном значении угла Θ результирующая сила межфазных натяжений $f = 0$ и, следовательно, она не может быть причиной капиллярного давления и поднятия. Какие либо иные движущие силы капиллярного поднятия отсутствуют.

Существенное отличие капиллярного поднятия от рассмотренного ранее растекания капли в том, что при капиллярном поднятии не меняется площадь и форма границы раздела жидкости с газовой фазой, поэтому силы натяжения этой границы не могут совершать работу, т.е. участвовать в рассматриваемом процессе. Согласно общим принципам механики, физики, термодинамики та или иная сила может совершать работу, только если ее действие влечет за собой изменение сопряженной с этой силой координаты. В данном явлении меняется только площадь контакта твердого тела с газом и твердого тела с жидкостью, поэтому только сопряженные с ними натяжения σ_{12} и σ_{13} будут "работать"

при капиллярном поднятии (здесь и далее используется индексация фаз, принятая выше при рассмотрении равновесия и движения капли на поверхности твердой подложки). Таким образом, движущей силой в этом случае будет разница натяжений $\sigma_{13} - \sigma_{12}$, но согласно (4.3) она равна с обратным знаком величине $\sigma_{23}\cos\Theta$ и тогда $P_k = 2\pi r_k \sigma_{23}\cos\Theta / \pi r_k^2 = 2\sigma_{23}/r$. Это дает указанный выше результат, однако причиной капиллярного давления и поднятия является не поверхностное натяжение жидкости σ_{23} , а разность натяжений $\sigma_{13} - \sigma_{12}$ не смоченной и смоченной поверхностей капилляра, которая выражается через σ_{23} . В данном случае неправильное толкование причины капиллярного поднятия и давления не привело к ошибке, но в некоторых случаях такого рода неточности ведут к неверным результатам. Примером может служить ошибочная формулировка условия растекания, выражаемого соотношением $W_a > W_k$ между величинами адгезии жидкости к подложке W_a и когезии жидкости W_k , которая иногда встречается. Символы W_a и W_k будут и далее использоваться наряду с символами типа W_{12} и W_{22} в тех случаях, когда не может возникать сомнений к каким именно фазам относятся величины адгезии и когезии соответственно. Числовые индексы будут применяться тогда, когда необходимо явно указывать какие фазы имеются в виду.

Поучительно и полезно вычислить работу переноса сферической частицы радиуса a из одной фазы 3 в другую 2 через межфазную границу 2/3. Равновесное положение частицы (фаза 1) на плоской межфазной границе таково, что углы соприкосновения трех фаз задаются смачиваемостью частицы одной из фаз (например, 2). Граница флюидных фаз 2 и 3 не должна быть при этом искривлена (рис. 4.5), а глубина погружения частицы в другую фазу (3) будет

$$h_3 = a(1 - \cos\Theta) \quad (4.7)$$

Работа отрыва частицы от этой фазы, т.е. работа ее перехода с границы в фазу 2 в соответствии с определением натяжения и адгезии будет

$$W_{32} = A_{23}\sigma_{23} - A_{13}(\sigma_{13} - \sigma_{12})$$

Здесь $A_{13} = 2\pi a^2(1 - \cos\Theta)$ - площадь поверхности сферы в фазе 3 (исчезающая при переходе частицы в фазу 2) и $A_{23} = \pi a^2 \sin^2\Theta$ - площадь

поверхности между фазами 2 и 3, которая возникает при уходе частицы с поверхности. Используя условие равновесия частицы на границе, которое полностью совпадает с условием равновесия капли на подложке (4.3), получим

$$w_{32} = (A_{23} - A_{13} \cos \Theta) \sigma_{23} \quad \text{или}$$

$$w_{32} = \pi \sigma_{23} h_3^2 = \pi a^2 \sigma_{23} (1 - \cos \Theta)^2 \quad (4.8)$$

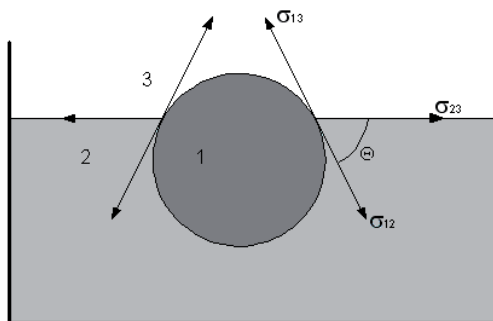


Рис. 4.5

Работа перехода w_{23} с границы в фазу 3, выраженная через тот же параметр - глубину h_3 погружения в фазу 3 будет

$$w_{23} = \pi \sigma_{23} (2a - h_3)^2 \quad (4.8a)$$

Работа переноса частицы из одной фазы (3) в другую (2) через границу этих фаз могла бы быть представлена как разница работ переноса

$$w_{23} - w_{32} = \pi \sigma_{23} [(2a - h_3)^2 - h_3^2] = \pi \sigma_{23} (4a^2 - 4ah) = 4\pi a \sigma_{23} (a - h)$$

Однако это выражение, как и два предыдущих, нельзя применять для вычисления работы произвольного изменения глубины погружения h частицы в одну из сред, поскольку здесь h это равновесное положение капли относительно границы, которое нельзя менять произвольно, не подразумевая под этим изменение природы фаз или адсорбционного изменения натяжения границ. В то же время работа переноса из одной фазы в другую

$$w = 4\pi a\sigma_{23}(a - h) = 4\pi a^2\sigma_{23}\cos\Theta \quad (4.8b)$$

дает правильный результат при любом $h = a(1 - \cos\Theta)$, являющемся мерой смачиваемости переносимой частицы той средой, в которую она переносится, в том числе при $h=0$ и $h=2a$.

Если величины w_{23} и w_{32} сопоставимы с энергией теплового движения частиц kT , то становится возможным флуктуационный отрыв частиц от границы в обе фазы. В таком случае равновесные концентрации c_3 и c_2 частиц в этих фазах определяется законом Больцмана

$$c_3 / c_2 = \exp(-w / kT) \quad (4.9)$$

который определяет коэффициент распределения c_3 / c_2 частиц между фазами. Это соотношение справедливо и в отношении молекул (ПАВ), но тогда величина W имеет смысл преимущественного сродства ПАВ к одному из растворителей. Формально оно применимо и к границе между жидкостью и газом, хотя говорить о равновесной концентрации частиц в газовой фазе не принято. Фактически лиофобные частицы (или молекулы нелетучего вещества) при этом скапливаются на поверхности жидкости – "плавают" по ней. Технологическая практика широко использует регулирование смачиваемости частиц с помощью явления адсорбции ПАВ, в том числе при флотационном обогащении ископаемых, в производстве красок, феррожидкостей и так далее.

4.2 *Равновесие поверхности твердого вещества с летучей жидкостью*

Если принять, что фаза 3 представляет собой газ, то соотношения (4.3) - (4.6) будут относиться к гипотетическому случаю, когда поверхность твердой фазы 1 взаимодействует с остальной частью гетерогенной системы 2 только по пятну контакта с жидкостью. Тем самым игнорируется взаимодействие с газовой фазой, которая в состоянии равновесия насыщена парами той же жидкости (или другого летучего компонента). Взаимодействие газа и твердого вещества имеет место и выражается оно в адсорбции паров поверхностью

твердого вещества. Согласно уравнению БЭТ адсорбции газа, в насыщенном паре на поверхности должна образовываться пленка конденсированных паров, т.е. пленка жидкости. Ее толщина никакими известными уравнениями в этой ситуации не регламентируется, а смачиваемость поверхности конденсатом может входить некоторым образом в константу адсорбционного равновесия. Существенно, что наличие такой пленки отвечает равновесию в системе твердая фаза - насыщенный пар и, следовательно, она обязана образоваться даже в случае практически нелетучей жидкости, но тогда, скорее всего путем растекания жидкости по поверхности, даже если поверхность плохо ею смачивается.

Таким образом, в условиях полного равновесия трехфазной системы 1, 2, 3 (рис. 4.6) вместо границы твердой фазы 1 с газом 3 и ее натяжения σ_{13} должна фигурировать пленка [1] и ее натяжение $\sigma_n = \sigma'_{12} + \sigma'_{23}$, включающее в себя натяжения границ твердого вещества со слоем жидкости σ'_{12} и натяжение границы слоя жидкости с паром σ'_{23} . В многофазных системах в принципе любая из фаз может находиться в пленочном состоянии и соответственно этому обозначение натяжения пленки должно содержать в себе указание на то, о пленке какой фазы идет речь. В подобных случаях вместо общего обозначения натяжения пленки σ_n будут использоваться альтернативные обозначения с помощью символа поверхностного натяжения σ_{xyz} с тремя нижними индексами.

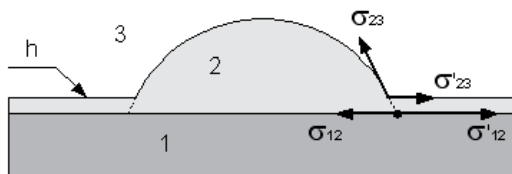


Рис. 4.6

Средний индекс относится к фазе, образующей пленку, а первый и третий – к ограничивающим ее фазам. Например, в системе, показанной на рисунке (4.6), σ_{123} - это натяжение пленки фазы 2 (жидкости) ограниченной снизу твердой фазой 1 и сверху газовой фазой 3.

При наличии пленки условие равновесия капли (4.3) по форме останется тем же:

$$\sigma_{123} - \sigma_{12} - \sigma_{23} \cos \Theta = 0 \quad (4.10)$$

причем $\sigma_{123} = \sigma'_{12} + \sigma'_{23}$. Величины со штрихом указывают, что они отличаются от натяжений σ_{12} и σ_{23} границ между фазами 1 и 2, 2 и 3 соответственно. Как уже отмечалось, межфазные натяжение формируется в поверхностном слое конечной толщины и достигает своей номинальной величины σ_{12} или σ_{23} при условии, что протяженность соприкасающихся фаз неограниченна в направлении нормали к границе между ними. Поэтому, если толщина пленки h меньше, чем сумма толщин δ_{12} и δ_{23} поверхностных слоев, в которых создаются межфазные натяжения границ 1/2 и 2/3 соответственно, то поверхностные слои на обеих границах пленки не получают полного развития, а пленка считается тонкой. Это и создает различие величин межфазных натяжений σ_{12} и σ_{23} и натяжений границ пленки σ'_{12} и σ'_{23} . При $h > \delta_{12} + \delta_{23}$ пленка считается толстой и натяжения границ совпадают с межфазными натяжениями. В дальнейшем удобно использовать так же разницу натяжений толстой и тонкой пленок

$$\Delta\sigma_{123} = (\sigma_{12} + \sigma_{23}) - (\sigma'_{12} + \sigma'_{23})$$

Внутри толстой пленки имеется вещество с теми же свойствами, что и у объемной фазы, из которой она образована. Величина $\Delta\sigma_{123}$ может быть как положительной, так и отрицательной, т.к. локальное натяжение отдельных микрослоев всего поверхностного слоя (рис. 1.7) может иметь разные знаки и переход к тонкой пленке может сопровождаться удалением слоев, вносящих или положительный или отрицательный вклад в поверхностное натяжение.

В ряде случаев толщина пленки $h = \delta_{12} + \delta_{23}$. Такую пленку можно назвать предельной. Если пленка с обеих сторон ограничена идентичными фазами, то она называется симметричной, а в обратном случае - несимметричной.

Исключая величину $(\sigma'_{12} + \sigma'_{23})$ из определения $\Delta\sigma_{123}$ с помощью условия равновесия капли (4.10), получим:

$$\Delta\sigma_{123} = \sigma_{23}(1 - \cos\Theta) \quad (4.11)$$

Можно предположить, что натяжение поверхности между твердой подложкой (фазой 1) и жидкостью (фазой 2) в основном формируется в поверхностном слое твердого вещества и потому мало зависит от толщины пленки жидкой фазы на его поверхности. Тогда натяжение границы подложка/пленка останется таким же как натяжение границы, между подложкой и неограниченной жидкой фазой, т.е. $\sigma'_{12} = \sigma_{12}$. Отсюда следует связь между натяжением жидкости σ_{23} на границе с газом или собственным насыщенным паром (фазой 3) и натяжением границы пленки этой жидкости на подложке с той же фазой 3 этой и углом смачивания подложки жидкостью:

$$\sigma'_{23} = \sigma_{23} \cos\Theta$$

Из (4.11) вытекает так же, что $\Delta\sigma_{123} > 0$, т.е. самопроизвольно образующаяся и равновесная с объемной жидкой фазой тонкая пленка всегда имеет меньшее натяжение, чем толстая. Толстая и предельная пленка ($\Delta\sigma_{123} = 0$) согласно (4.11) всегда полностью смачивается ($\cos\Theta = 1$) той жидкостью, из которой она образована. Поскольку значение $\cos\Theta$ не может превышать 1 формула (4.11) не охватывает случаев, когда $\Delta\sigma_{123} < 0$, т.е. когда натяжение пленки больше суммы натяжений межфазных границ. Повышенное натяжение пленки относится к случаям, когда условие равновесия (4.10) не выполняется, т.е. когда она создается под действием некоторых дополнительных сил, например, при расплющивании капли жидкости между двумя поверхностями.

Формула (4.11) выявляет проблему взаимосвязи смачиваемости ($\cos\Theta$) и адсорбции паров. Насыщенный пар некоторой жидкости образует на поверхности твердого вещества адсорбционную пленку, толщина которой в состоянии полного равновесия в соответствии с уравнением полимолекулярной адсорбции паров (1.17) ничем не ограничена. В таком случае при равновесии системы твердая фаза - жидкая фаза - ее пар адсорбционная пленка должна быть, по крайней мере, предельной и, следовательно, из-за ее наличия жидкость всегда

должна полностью смачивать поверхность твердой фазы. В действительности равновесие капли на поверхности чаще соответствует неполному смачиванию. Для устранения возникающего противоречия необходимо допустить, что плохо смачивающие жидкости не могут образовывать предельную пленку ни путем адсорбции ее насыщенного пара, ни путем растекания капли. Последнее общеизвестно, но в теории адсорбции паров какие-либо ограничения, связанные со смачиваемостью, отсутствуют.

Таким образом, конечная смачиваемость ($\cos \Theta < 0$) в условиях полного равновесия означает, что адсорбция паров плохо смачивающей жидкости не может завершиться образованием толстой или предельной пленки. Вместо этого сорбат собирается в мелкие капли (запотевание стекол, точка росы, как средство определения влажности воздуха).

Формула (4.11) позволяет внести уточнения и в некоторые другие известные положения. Гипотетический случай $\Theta = \pi$ означает полное отсутствие взаимодействия жидкости с подложкой, а значит и отсутствие адсорбционной пленки на границе подложка/пар. Для сохранения общности описания удобно однако считать, что и в этом случае имеется пленка, но нулевой толщины. Натяжение такой пленки тождественно натяжению σ_{I3} , т.е. $\sigma_{I23} = \sigma_{I3}$. Тогда, по общему определению, $\Delta\sigma_{I23} = \sigma_{I2} + \sigma_{23} - \sigma_{I3}$. В то же время из (4.11) следует, что при $\Theta = \pi$ дефицит натяжения пленки $\Delta\sigma_{I23} = 2\sigma_{23}$. Приравнявая правые части последних выражений, получим $\sigma_{I2} = \sigma_{I3} + \sigma_{23}$, т.е. натяжение границы между одной фазой (1) и полностью несмачивающей ее другой фазой (2) равно сумме натяжения границ этих фаз с газовой фазой (3). Такой результат является правильным в той мере, в какой случай $\Theta = \pi$ (отсутствие взаимодействия между фазами 1 и 2) соответствует действительности. В самом деле, если взаимодействие между фазами (1 и 2) отсутствует, то толщина газовой прослойки между ними не влияет на натяжения σ_{I3} и σ_{23} границ этой прослойки с твердой и жидкой фазами. Тогда при утоньшении прослойки оно остается неизменным вплоть до ее исчезновения, т.е. до образования общей границы этих фаз, натяжение которой в таком случае будет равно сумме натяжений границ твердой и жидкой фазы с газовой фазой.

В связи со сказанным уместно упомянуть об эмпирическом правиле Антонова, связывающем межфазное натяжение с натяжениями границ конденсированных фаз с газовой средой (воздухом): $\sigma_{12} = \sigma_{13} - \sigma_{23}$. Качественно это правило обосновывается взаимодействием между фазами, т.е. наличием, по крайней мере, конечного ($\Theta < \pi$) или возможно полного ($\Theta = 0$) смачивания. Из сравнения двух выражений для σ_{12} напрашивается обобщающая их формула - расширенное правило Антонова:

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} - \sigma_{23} \cos \Theta \quad (4.12)$$

которая идентичная условию равновесия капли в форме (4.3) и дает справа сумму или разность натяжений при $\Theta = \pi$ и $\Theta = 0$, соответственно. Таким образом, правило Антонова относится к случаю полного смачивания и является частным видом выражения (4.3) или (4.12). Следует, однако, заметить, что натяжение σ_{13} поверхности твердого вещества обычно вычисляется из экспериментальных данных о его смачиваемости жидкостью. Если эксперимент проводится в условиях равновесия системы твердое/жидкость/пар, то тогда фактически по углу смачивания вычисляется величина σ_{123} , а не σ_{13} и в формуле (4.12) следует сделать соответствующую замену. Впрочем, это относится ко всем формулам, где фигурирует натяжение σ_{13} "сухой" границы. В трехфазных системах граница всегда "мокрая" — имеет слой адсорбированных паров жидкой фазы или эквивалентный ему слой, образующийся путем поверхностной диффузией нелетучей жидкости. Даже с оговорками последний способ распространения вещества жидкой фазы по поверхности подложки нельзя назвать "растеканием жидкости".

Наличие равновесной пленки фазы (2) на поверхности фазы (1), которая рано или поздно должна образоваться независимо от того находится капля жидкости (2) в контакте с поверхностью фазы (1) или нет, требует пересмотра связи адгезии двух фаз (1 и 2) с поверхностными натяжениями этих фаз и ревизии формулы Дюпре. С учетом образования пленки в обратимом процессе разделения фаз, согласно данному ранее определению адгезии фаз 1 и 2 в среде 3

$$W_{12} = \sigma_{123} + \sigma_{23} - \sigma_{12} \quad (4.13)$$

что вместе с условием равновесия капли (4.10) или (4.11) снова приводит к формуле Дюпре (4.5) в неизменном виде. Формула (4.6) для капиллярного поднятия так же не изменяется.

4.3 Равновесие поверхности твердой фазы с двумя жидкими

В общем случае в адгезионном взаимодействии участвуют три и более разные фазы: две взаимодействующие и третья - среда, в которой они взаимодействуют. Обе взаимодействующие фазы могут быть твердыми или жидкими или одна из них может быть твердой, а другая - жидкой. Среда может быть газообразной или жидкой. В общем случае любая флюидная фаза может образовывать пленку на границе между двумя остальными (рис. 4.8), что влияет на межфазные натяжения и адгезии фаз. Далее они будут обозначаться

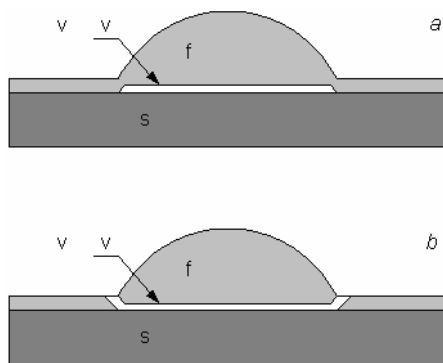


Рис. 4.8

индексом s (от solid) - твердая фаза, индексом f (от первой буквы слова fluid) - жидкая фаза, и индексом v (от vapours) - газообразная фаза. Последняя может быть и второй жидкой фазой, выступущей в качестве среды взамен газовой фазы. При наличии во флюидной среде (жидкости или газе) двух разных твердых веществ они могут обозначаться цифровыми индексами 1 и 2. Среда при этом так

же может быть двухфазной - смесью жидкости и газа или двух жидкостей, т.е. гетерогенная система оказывается четырехфазной.

Примеры практически важных четырехфазных гетерогенных систем известны: нефтеносная геологическая порода (кварц, глина, нефть, вода), ванны жидкостной и пенной флотации минералов, смазочно-охлаждающие эмульсии и абразивный инструмент в процессе шлифовки или резания металлов и т.д.

При наличии двух объемных жидких фаз f и v и одной твердой фазы s сохраняют силу приведенные выше формулы при замене в них индексов 1 на s , 2 на f и 3 на v . Существенно, что обе жидкости равноправны в отношении возможности образования ее пленки на границе двух других фаз s и f (рис. 4.8). Натяжение этих пленок будет обозначаться символами σ_{sfv} и σ_{svf} соответственно, где средний индекс указывает пленочную фазу. Хорошо известно явление, которое можно считать подтверждением склонности одной жидкости накапливаться под слоем другой и симметрию этой способности в смеси двух жидкостей и твердого вещества. Это смена знака адсорбции компонентов бинарного раствора из двух жидких веществ. В растворе, который состоит в основном из компонента 1, на поверхности твердого адсорбента может накапливаться компонент 2. Из раствора, состоящего в основном из компонента 2, на поверхности накапливается компонент 1. Наличие пленки означает наличие границы этой пленки с сопредельной жидкостью. Конфигурации границ в зоне трехфазного контакта (рис. 4.8) - краев капли фазы f в среде v на поверхности твердого вещества s топологически несовместимы, поэтому возникает неясность с действительным строением зоны трехфазного контакта, которая ранее представлялась как линия (периметр смачивания).

Условие механического равновесия капли при наличии пленок сохранит ту же форму, что и уравнение Юнга, поэтому:

$$\sigma_{sfv} - \sigma_{svf} - \sigma_{fv} \cos \theta_{sfv} = 0 \quad (4.16)$$

Можно ожидать, что одна или обе пленки могут отсутствовать по причине их метастабильности или отсутствия равновесия в системе. Тогда в формуле (4.16) или σ_{sfv} или σ_{svf} или обе эти величины превращаются в величины σ_{sv} и σ_{sf} соответственно. По этим причинам в одной и той же системе могут

реализовываться разные состояния с различными углами смачивания [2]. Экспериментальным подтверждением того, что одна и та же трехфазная система может иметь несколько углов смачивания является гистерезис смачивания - зависимость величины угла смачивания от того, из какого состояния капля пришла к равновесию - от угла большего, чем равновесный или меньшего (угол натекания и угол оттекания). Другая известная причина гистерезиса смачивания - шероховатость поверхности.

Пленкообразующий компонент f может присутствовать не только в виде отдельной фазы, но и как растворенное в среде v вещество f . В этом случае понятия пленкообразующего компонента и пленки становятся тождественными понятиями поверхностно-активного вещества и адсорбционного слоя этого вещества соответственно.

4.4 Неконтактное взаимодействие фаз. Расклинивающее давление пленки

Понятие адгезии и когезии возникло из рассмотрения работы разъединения двух фаз 1 и 2 или двух частей одной фазы в некоторой среде v , как работы перехода от пленки нулевой толщины между поверхностями этих фаз к толстой пленке, образованной самой средой. При наличии в зазоре между двумя телами равновесной пленки фазы v , обогащенной растворенным компонентом f , понятия адгезии и когезии сохраняют свой смысл и определение

$$W_{12} = \sigma_{1v} + \sigma_{2v} - \sigma_{1v2} \quad (4.17)$$

с заменой межфазного натяжения σ_{12} натяжением пленки σ_{1v2} и натяжения границ σ_1 и σ_2 разединенных фаз натяжением σ_{1v} и σ_{2v} тех же границ, но с пленками (адсорбционными слоями) компонента f . Новизна ситуации в том, что сейчас появляется новая переменная – концентрация компонента f в среде v , определяющая величину адгезии, а так же состав, натяжение и толщину пленки h . Заменяв здесь натяжение пленки σ_{1v2} на сумму натяжений ее границ $\sigma'_{1v} + \sigma'_{2v}$, получим

$$W_{I2} = (\sigma_{Iv} + \sigma_{2v}) - (\sigma'_{Iv} + \sigma'_{2v}) \quad (4.18)$$

или, что то же самое,

$$W_{I2} = \sigma_{Iv2}(\infty) - \sigma_{Iv2}(h_0) \quad (4.19)$$

В (4.19) символами $\sigma_{Iv2}(\infty) = (\sigma_{Iv} + \sigma_{2v})$ и $\sigma_{Iv2}(h_0) = (\sigma'_{Iv} + \sigma'_{2v})$ обозначены натяжения неопределенно толстой ($h=\infty$) и равновесной пленки ($h=h_0$), сохраняющейся между фазами 1 и 2 в отсутствие каких либо сил, кроме сил молекулярного взаимодействия всех трех фаз между собой.

В технологической практике часто приходится иметь дело с симметричными пленками (рис. 4.9). В них обе ограничивающие фазы одинаковы по природе, т.е. являются двумя частями одной и той же фазы.

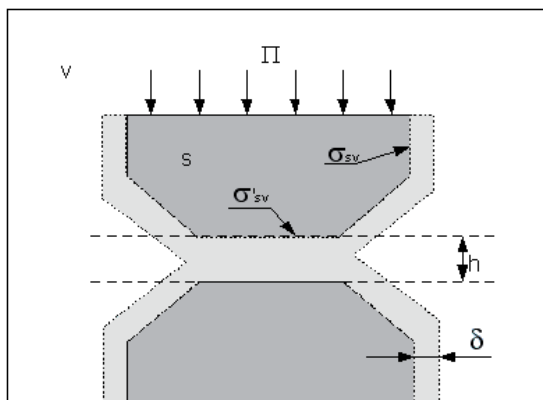


Рис. 4.9

Упомянувшиеся ранее адсорбционные слои формально не подпадают под данное выше определение пленки, так как между ним и средой, из которой они возникли, границы не существует по определению понятия "адсорбция". В то же время с точки зрения теории полимолекулярной адсорбции слой адсорбата – это пленка конденсата. Например, слой конденсированных паров алюминия на пластине кремния – вполне осязаемая и реально существующая деталь

электронных чипов. Таким образом, принятое в настоящее время определение пленки и их классификацию не следует считать универсальными и исчерпывающими.

Особый случай представляют тонкие пленки равновесной толщины h_0 . Такая пленка не нуждается в наличии каких либо внешних сил для сохранения неизменной ее толщины. Напротив, произвольная (не равновесная) толщина пленки может поддерживаться только внешней силой, предотвращающей или самопроизвольное утолщение или самопроизвольное утоньшение пленки. Удельная – на единицу площади границы пленки и нормальная к ней сила, необходимая для сохранения неизменной толщины пленки называется расклинивающим давлением пленки (Π). Оно может быть положительным, отрицательным или равным нулю. Пленка, которая стремится к самопроизвольному увеличению толщины создает положительное расклинивающее давление ($\Pi > 0$) на ограничивающие ее тела. Пленка, которая стремится к самопроизвольному уменьшению своей толщины создает отрицательное расклинивающее давление ($\Pi < 0$). У равновесной пленки $\Pi = 0$. Таким образом, состояние пленки характеризуется тремя параметрами: толщиной h , натяжением σ_τ , и расклинивающим давлением Π .

При увеличении толщины пленки от равновесной величины h_0 до произвольной h необходимо совершить работу:

$$W_{12}(h) = \sigma_{1\varepsilon 2}(h) - \sigma_{1\varepsilon 2}(h_0) \quad (4.20)$$

а при изменении толщины от h до $h + dh$ - работу $dW_{12} = (d\sigma_{1\varepsilon 2}/dh)dh$.

Производная $d\sigma_{1\varepsilon 2}/dh$ с обратным знаком и есть сила Π , которую необходимо приложить извне для поддержания системы в равновесии при произвольной величине зазора h , разделяющего фазы 1 и 2 в среде ∇ :

$$\Pi(h, c) = - d\sigma_{1\varepsilon 2}(h, c)/dh \quad (4.21)$$

Перечисление аргументов (h, c) подчеркивает, что расклинивающее давление,

адгезия и натяжение пленки в зазоре между двумя фазами 1 и 2 являются не только функцией величины зазора h , но и концентрации c ПАВ в растворе.

Поскольку самопроизвольный процесс возможен только при уменьшении свободной энергии, то натяжение пленки σ_{1f2} , как и адгезия W_{1f2} , должны уменьшаться при любом самопроизвольном изменении толщины пленки, что и обеспечивается отрицательным знаком в правой части формулы (4.21).

Взаимодействие поверхностей или коллоидных частиц через разделяющую их прослойку чаще характеризуют энергией расклинивающего давления $U(h)$. Отсчет энергии принято вести от состояния, соответствующего бесконечно большой толщине прослойки. В таком случае $U(h) = -W(h)$ и, следовательно,

$$U(h) = \sigma_{1f2}(h) - \sigma_{1f2}(\infty) \quad (4.22)$$

Природа флюидной фазы, заполняющей пространство между границами пленки может быть любой и потому в дальнейшем из обозначений параметров пленки средний индекс исключается. В случае симметричных пленок нет необходимости сохранять и индексы взаимодействующих фаз, так что в формулах символ σ_{1f2} натяжения несимметричной пленки следует заменить символом σ_{Π} .

$$U(h) = 2[\sigma(h) - \sigma(\infty)] \quad (4.23)$$

Отыскание функции $\Pi(h, c)$ или $U(h)$ является одной из основных задач теории поверхностных явлений и практической коллоидной химии. Для этого необходимо располагать уравнением состояния пленки, которое обычно получается на основе той или иной модели строения поверхностного слоя и пленки. Двойной электрический слой является в этом отношении наиболее благодатным объектом, поскольку его строение хорошо изучено теоретически и экспериментально. Как ни парадоксально, но наименее доступен исследованию самый простой случай, когда растворенный компонент (f) вообще отсутствует. Разница натяжений толстой и тонкой пленки в этом случае может быть целиком обусловлена различием в структуре слоев среды, расположенных на разных

расстояниях от межфазной границы. Понятно, что структурную неоднородность поверхностного слоя самой среды исследовать значительно труднее, чем неоднородность ее состава, обусловленную адсорбцией ПАВ или ионов.

Примеры расчетов расклинивающего давления и адгезии будут приведены в разделе посвященном вопросам устойчивости дисперсных систем.

4.5 Решение типовых задач

4.5.1 Определить минимальную толщину сплошной пленки, получаемой напылением некоторого вещества на подложку.

Напыляемое вещество конденсируется на подложке в виде капель жидкости, форма которых определяется краевым углом смачивания Θ подложки конденсатом. Чем меньше Θ , тем меньше высота капель h и больше площадь S пятна контакта капли с подложкой. При известном количестве N капель конденсата на единице площади подложки они сливаются в сплошную пленку, если площадь капли достигнет предельно возможной величины $1/N$ при данном числе капель на поверхности. После слияния капель в сплошную ровную пленку ее толщина $H=Nv$, где $v=\pi h^2(3R-h)/3$ – объем капли, R - радиус кривизны границы капли с газовой фазой. Предельный радиус пятна контакта капли с подложкой $r=(1/N)^{1/2}$. При угле смачивания Θ радиус кривизны поверхности капли $R=r/\sin\Theta$ и высота капли $h=R(1-\cos\Theta)$. Например, при $\Theta=0,157$ (9°) и $N=10^{12}$ 1/м² $r=5\cdot 10^{-7}$ м, $R=3,2\cdot 10^{-6}$ м, $h=3,94\cdot 10^{-8}$ м, $v=1,55\cdot 10^{-20}$ м³, $H=15,5$ нм. При $N=10^{14}$ 1/м² толщина слоя H уменьшается до 5 нм.

4.5.2 Горная порода сложена из плотно упакованных сферических частиц радиусом R . Она пропитана нефтью и при ее вытесняется водой под давлением p некоторая часть нефти остается в зазорах между частицами породы. Вычислить долю объема нефти, остающейся в породе. Натяжение границы вода/нефть $\sigma=30$ мДж/м², угол смачивания частиц породы нефтью $\Theta=18^\circ$, давление воды $p=10^6$ Па (≈ 10 ати), радиус частиц породы $R=5$ мкм.

Радиус кривизны r границы вода/нефть, оцениваемый по формуле для менисков цилиндрической кривизны равен $\sigma/p=0,03/10^6=3\cdot 10^{-8}$ м. Это на много меньше, чем радиус частиц породы и поэтому можно не учитывать кривизну порядка $1/R$ внешней границы слоя нефти в зазоре между сферическими частицами, имеющему форму кольца. Угол смачивания Θ и радиус кривизны мениска $r=AC$ однозначно определяют положение периметра смачивания на поверхности частиц породы (точки C на схеме рис. 4.10) и, тем самым, конфигурацию площади поперечного сечения нефтяного кольца между двумя сферическими частицами. На схеме затемненной фигурой обозначена одна половина этого кольца. Вторая - относится к другой частице, ограничивающей объем общего слоя нефти. Ее объем $V=V_c-V_s$ равен приблизительно объему цилиндра $V_c=\pi(DE)^2h$ радиусом DE и высотой h за вычетом объема $V_s=\pi h^2(3R-h)/3$ сегмента сферы радиусом R и высотой h . В свою очередь $h=R[1-\cos(CBE)]$, где угол $(CBE)=(ABE)-(ABC)$ между прямыми BC и BE определяется как разница углов (ABE) и (ABC) , одноименных треугольников. Их общая сторона $AB=[r^2 + R^2 - 2rR\cos(\pi-\Theta)]^{1/2}$, угол $(ABC)=\arccos\{[(AB)^2+R^2-r^2]/2(AB)R\}$, угол $(ABE)=\arccos[R/(AB)]$. Радиус нефтяного кольца $DE=AE-r=R\cdot\text{tg}(ABE)-r$.

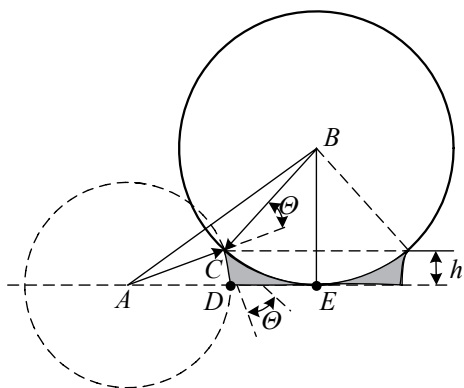


Рис. 4.10 Геометрия слоя жидкости в зоне контакта двух одинаковых сфер

При заданных условиях:

$$r=3 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$AB=[(3 \cdot 10^{-8})^2 + (5 \cdot 10^{-6})^2 - 2 \cdot 3 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cos(180^\circ - 18^\circ)]^{1/2} = 5,0285 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

$$(\angle ABC) = \arccos\{[(5,0285 \cdot 10^{-6})^2 + (5 \cdot 10^{-6})^2 - (3 \cdot 10^{-8})^2] / 2 \cdot 5,0285 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6}\} = 0,0018 \text{ рад.} = 0,1^\circ$$

$$(\angle ABE) = \arccos(5 \cdot 10^{-6} / 5,0285 \cdot 10^{-6}) = 0,1066 \text{ рад.} = 6,1^\circ$$

$$(\angle CBE) = 6,1^\circ - 0,1^\circ = 6^\circ$$

$$h = 5 \cdot 10^{-6} \cdot [1 - \cos(6^\circ)] = 2,74 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$DE = 5,0285 \cdot 10^{-6} \cdot \operatorname{tg}(6,1^\circ) - 3 \cdot 10^{-8} = 5,05 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

$$V_c = \pi \cdot 2,74 \cdot 10^{-8} \cdot (5,05 \cdot 10^{-7})^2 = 2,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3.$$

$$V_s = \pi \cdot (2,74 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (3 \cdot 5 \cdot 10^{-6} - 2,74 \cdot 10^{-8}) / 3 = 1,18 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3.$$

$$V = 2,2 \cdot 10^{-20} - 1,18 \cdot 10^{-20} = 1,02 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3.$$

В пористом материале из плотно упакованных сферических частиц одинакового размера, 3/4 его объема занимают частицы объемом

$V_R = 4\pi R^3/3 = (4/3)\pi \cdot (5 \cdot 10^{-6})^3 = 5,24 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3$ каждая и 1/4 общего объема - поровое пространство между ними. Его объем V_p , приходящийся на одну частицу, составляет 1/3 от объема частицы, т.е. $V_p = 5,24 \cdot 10^{-16} / 3 = 1,75 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3$. Число контактов Z каждой частицы с соседними равно 12, поэтому в зоне всех 12 контактов одна частица удерживает $ZV = 12 \cdot 1,02 \cdot 10^{-20} = 1,22 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$ нефти.

Таким образом доля порового пространства ϕ , которое остается заполненным нефтью после ее вытеснения водой под давлением 10 атм равна $1,22 \cdot 10^{-19} / 1,75 \cdot 10^{-16} = 7,10^{-4}$. Это несколько заниженное значение величины ϕ , так как при расчете объема слоя нефти в зазоре между частицами принят наименьший из наружных радиусов слоя $DE = 5,05 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Наибольший радиус равен $R \sin(\angle CBE) = 5,23 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Разница между ними стремится к нулю при увеличении угла θ смачивания частиц нефтью. Следует иметь ввиду, что при малых давлениях и малой величине угла θ задача не имеет физически приемлемого решения, поскольку расчет дает объем остатков нефти в порах превышающий объем порового пространства. Критическая величина давления вытесняющего

флюида при указанных выше параметрах задачи составляет около 0,1 ати (10^4 Па).

4.5.3 Оценить размер частиц, при котором возможно заметное присутствие ограниченно смачиваемых частиц в обеих соприкасающихся жидких фазах 2 и 3 (см. рис. 4.5).

Заметное присутствие частиц в обеих фазах означает, что их концентрации C_2 и C_3 в фазах 2 и 3 не должны отличаться на много порядков. Пусть, для примера, в плохо смачивающей среде 3 их концентрация отличаться в меньшую сторону не более, чем в 1000 раз, т.е., согласно формуле (4.9) $c_3 / c_2 = \exp(-w/kT) = 0,001$ и, следовательно, $w/kT = -\ln(0,001) \approx 6,9$. При значении $kT = 4 \cdot 10^{-21}$ Дж, соответствующем комнатной температуре,

$$w = 6,9 \cdot 4 \cdot 10^{-21} = 2,76 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

При натяжении границы жидкостей $\sigma_{23} = 0,03$ Дж/м² и величине угла смачивания $\Theta = 18^\circ$, согласно формуле (4.8б),

$$a = \{2,76 \cdot 10^{-20} / [4\pi \cdot 0,03 \cdot \cos(18^\circ)]\}^{1/2} = 2,78 \cdot 10^{-10} \text{ м. или меньше.}$$

Таким образом, заметное присутствие частиц в обеих несмешивающихся жидкостях при хорошем смачивании частиц одной из них реализуется только при размере частиц, сопоставимом с размером молекул.

Литература

1. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – С-Пб.: АНО НПО "Профессионал". 2004. С. 838
2. Ролдугин В.И. Физико-химия поверхности.- Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект". 2008. С. 568

5. Двойной электрический слой

5.1 Теория диффузного двойного слоя

Электрические свойства веществ являются функцией их состава и строения, поэтому скачкообразное изменение электрических параметров на межфазной границе является таким же неотъемлемым свойством границы, как и изменение состава. Точнее говоря, электрические, как и другие величины, изменяются в поверхностном слое постепенно при переходе из одной фазы в другую. Сама возможность видеть границу между фазами, так же как и вообще различные предметы, обусловлена разностью электрических свойств граничащих фаз - диэлектрической проницаемости, проводимости и других.

Исключительно важную роль играет разность электрических потенциалов соприкасающихся фаз. Ее возникновение обусловлено разделением зарядов на границе фаз.

Система пространственно разделенных зарядов, в которой заряды одного знака смещены в одну фазу, а другого знака - в другую называется двойным электрическим слоем (ДЭС). ДЭС существует во всех случаях, когда имеется контакт двух разных фаз: на границе металл/вакуум, металл1/металл2, металл/полупроводник, полупроводник1/полупроводник2, на границах металлов, полупроводников и диэлектриков с твердыми и жидкими диэлектриками и ионными проводниками (растворами электролитов) и на всех других межфазных границах, если хотя бы в одной из фаз имеются или возникают при взаимодействии фаз носители заряда. Символ "/" означает наличие общей границы фаз.

Если одна из фаз является раствором электролита, то двойной слой возникает за счет преимущественной (говорят так же специфической или избирательной) адсорбции ионов одного знака на границе раздела фаз. На границе твердого вещества с ионным типом связи атомов ДЭС может возникнуть за счет диссоциации поверхностного слоя вещества твердой фазы. Это может быть и диссоциация примесей твердого вещества. В дальнейшем под твердой фазой будут подразумеваться в основном малорастворимые неорганические соли или оксиды металлов.

Из раствора электролита на поверхности твердого вещества специфически адсорбируются те ионы, которые образуют с ионами этого вещества

малорастворимые в данной жидкой среде соединения. К их числу в первую очередь относятся ионы, входящие в состав твердого вещества. Например, на поверхности галогенидов серебра специфически сорбируются галогенид-ионы и ионы серебра, на поверхности силикатных материалов - катионы многовалентных металлов, на поверхности сульфатов и карбонатов щелочноземельных металлов - ионы этих металлов, сульфатные и карбонатные анионы.

Большинство оксидов металлов в зависимости от кислотно-основных свойств их поверхности сорбируют или наоборот - десорбируют в результате поверхностной диссоциации гидроксильные или водородные ионы. При этом решающее значение имеет pH раствора, как фактор, инициирующий или подавляющий кислотно-основные свойства оксидов. То же самое относится к элементарным веществам (металлы, углерод, кремний, сера) и соединениям типа SiC, NB, так как их поверхность окислена.

В соответствии со знаком специфически сорбированных ионов поверхность заряжается положительно или отрицательно. Эти ионы называются потенциалопределяющими (ПО). Считается, что они расположены в одной плоскости, совпадающей с поверхностью твердого тела (рис. 5.1). Их количество на единицу площади Γ_i определяет величину удельного (на единицу площади) заряда поверхности $q_s = z_i F \Gamma_i$, где F - число Фарадея.

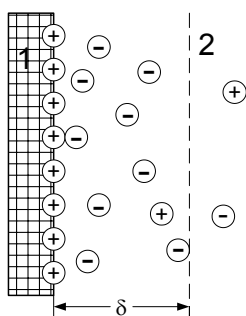


Рис. 5.1

Нормальная к поверхности координата x будет в дальнейшем отсчитываться именно от этой плоскости. Из раствора к заряженной поверхности

притягивается эквивалентное количество противоположно заряженных ионов (протоионов).

Протоионы, в отличие от локализованных на поверхности ПО ионов, расположены вблизи поверхности более или менее размытым слоем. Эти два слоя, противоположно заряженных и пространственно разделенных ионов, и являются двойным электрическим слоем. Слой потенциалопределяющих ионов считается внутренней частью двойного слоя, а слой протоионов - внешней частью ДЭС. Двойной слой, кроме поверхностного заряда q_s и равного ему по величине, но противоположного по знаку объемного заряда q_v внешней части ДЭС, характеризуется толщиной δ , которая фактически является толщиной его внешней части, определяя тем самым объемную плотность ρ (концентрацию) пространственного заряда этой части двойного слоя.

Обычно в растворе присутствуют потенциалопределяющие ионы обоих знаков, так как равновесие жидкой и твердой фаз подразумевает конечную величину растворимости последней и, следовательно, образование насыщенного раствора вещества твердой фазы в жидкой фазе. Обычно предполагается, что вещество твердой фазы имеет очень малую растворимость и потому концентрация насыщенного раствора мала, а, следовательно, растворенную часть вещества твердой фазы можно считать полностью диссоциированной, так что в собственном насыщенном растворе концентрации потенциалопределяющих ионов обоего знака равны между собой и равны растворимости соответствующего вещества. Разумеется, что это простейший вариант. Он может реализоваться в симметричном электролите при отсутствии гидролиза ионов. Введение в раствор хорошо растворимой соли, имеющей общий ион с веществом твердой фазы (например, AgNO_3 , если твердой фазой является AgCl), нарушает указанное равенство, обеспечивает преимущественную адсорбцию введенного ПО иона (в данном случае Ag^+) и придает твердой фазе желаемый знак поверхностного заряда. Таким образом, в общем случае заряд поверхности определяется алгебраической суммой зарядов $Fz_i\Gamma_i$ по всем видам (i-индекс вида иона) специфически сорбированных ионов:

$$q_s = F \sum z_i \Gamma_i = F(z_+ \Gamma_+ - z_- \Gamma_-) \quad (5.1)$$

Индексами + и - здесь и далее помечены абсолютные величины валентностей z катионов и анионов соответственно. В отличие от индексированных величин с конкретным значением индекса (+ или -) величина типа z_i с неопределенным индексом i включает в себя и знак. Формула (5.1) дает пример применения индексов обоего вида. Заметим так же, что адсорбция Γ_i в данном случае величина положительная для ионов любого вида, так как это адсорбция по Ленгмюру. Знак суммы Σ без указания пределов суммирования подразумевает, что оно является полным, т.е. относится ко всему ряду индексированных величин.

Электрический потенциал поверхности Ψ_s (разность потенциалов двух фаз или термодинамический потенциал поверхности) связан с ее удельным (на единицу площади) зарядом q_s через электрическую емкость C двойного слоя

$$\Psi_s = q_s / C \quad (5.2)$$

В простейшем случае двойной слой можно так же представить в виде плоского конденсатора с расстоянием между пластинами, равным толщине ДЭС δ и удельным зарядом одной из пластин q_s . Тогда объемный заряд q_v внешней части ДЭС следует приписать второй пластине конденсатора и считать, что он целиком сосредоточен на этой пластине. Удельная (на единицу площади) электрическая емкость плоского конденсатора равна $\varepsilon\varepsilon_0/\delta$, где ε - диэлектрическая проницаемость растворителя и $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}^2$ - диэлектрическая постоянная вакуума. В таком случае потенциал поверхности элементарно выражается через два других его параметра - заряд и толщину:

$$\Psi_s = q_s \delta / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (5.2a)$$

Двойной слой в целом электронейтрален, что дает еще одно уравнение, связывающее между собой различные параметры двойного слоя:

$$q_s + q_v = 0 \quad (5.3)$$

На самом деле объемный заряд вычисляется интегрированием плотности ρ , как функции координаты x , по всей толщине ДЭС:

$$q_v = \int_0^\infty \rho \, dx \quad (5.4)$$

В свою очередь объемная плотность заряда (его концентрация) $\rho(x)$ и потенциал $\Psi(x)$ связаны уравнением Пуассона: $\Delta\Psi = -\rho/\varepsilon\varepsilon_0$, где в общем случае $\Delta\Psi$ - символическое обозначение оператора Пуассона (суммы вторых производных по всем трем пространственным координатам). В данном же частном случае плоской бесконечно протяженной заряженной поверхности $\Delta\Psi = d^2\Psi/dx^2$ (потенциал зависит только от координаты x). Выполнив в (5.4) замену ρ с помощью уравнения Пуассона, получим выражение

$$q_v = -\varepsilon\varepsilon_0 \int_0^\infty \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} dx,$$

правую часть которого можно один раз проинтегрировать и получить связь заряда внешней части ДЭС с напряженностью электрического поля непосредственно на поверхности:

$$q_v = \varepsilon\varepsilon_0 (d\Psi/dx)_0 \quad (5.5)$$

В силу условия (5.3) поверхностный заряд q_s равен той же величине с обратным знаком.

$$q_s = -\varepsilon\varepsilon_0 (d\Psi/dx)_0 \quad (5.5a)$$

Первая производная потенциала по координате, взятая с обратным знаком, это напряженность электрического поля: $E = -(d\Psi/dx)$. На бесконечно большом расстоянии от поверхности потенциал, а, следовательно, и его производная, равны нулю, поэтому интегрирование дает отличное от нуля значение только на нижнем пределе, т.е. результат будет содержать только напряженность поля на

поверхности: $E_0 = -(d\Psi/dx)_0 = -(d\Psi/dx)_{x=0}$. В дальнейшем для краткости первую производную потенциала по расстоянию (без знака минус) так же будем называть напряженностью поля, если это не приведет к недоразумениям.

Формула (5.5) получена исходя из общих законов электростатики и не связана с какими-либо конкретными представлениями о строении ДЭС и о пространственном распределении заряда. Она так же справедлива и в отношении любой неполной части внешнего слоя: заряд любой его части, простирающейся от некоторого расстояния x до бесконечности, равен с обратным знаком напряженности поля $E(x)$ на этом расстоянии, помноженной на абсолютную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon\varepsilon_0$. В противоположность этому формула (5.5а) не является универсальной - она описывает только те случаи, которые соответствуют частному условию (5.3) электронейтральности ДЭС.

Уравнение Пуассона содержит две неизвестные функции - пространственное распределение заряда и потенциала. Для его решения требуется еще одно уравнение для тех же функций. Таковым является уравнение Больцмана. Оно определяет равновесное распределение ионов (а так же молекул и коллоидных частиц), формирующегося под влиянием двух противодействующих факторов: некоторого поля, нарушающего равномерное распределение частиц в пространстве, и диффузии, выравнивающей их концентрацию по всему доступному для частиц (молекул, ионов) пространству. Интенсивность воздействия поля характеризуется потенциальной энергией u частиц в поле, а интенсивность теплового движения, ответственного за диффузию - средней кинетической энергией их теплового движения RT . Далее та и другая величина отнесена к одному молю ионов.

Во внешней части двойного слоя присутствуют ионы обоого знака: противоионы и коионы - ионы одинакового с потенциалопределяющими ионами знака. Противоионы притягиваются к заряженной поверхности, а коионы отталкиваются от нее, поэтому концентрация противоионов (это c_- при положительном потенциале поверхности) в двойном слое повышена, а коионов (c_+ при том же потенциале) понижена по сравнению с их концентрациями c_{0+} и c_{0-} в растворе и тем сильнее, чем выше потенциал в данной точке пространства. (рис. 5.2).

Несовпадение концентраций катионов и анионов и означает наличие пространственного заряда возле поверхности. Его величина (объемная плотность ρ) равна разности (алгебраической сумме) $F(z_+c_+ - z_-c_-)$ зарядов катионов Fz_+c_+ и анионов $-Fz_-c_-$ в единице объема. В бинарном симметричном электролите $z_+ = z_- = z$, где z - положительное целое число, равное валентности ионов симметричного электролита, и потому $\rho = zF(c_+ - c_-)$, а концентрации ионов в растворе c_{0+} и c_{0-} одинаковы и равны концентрации c электролита в растворе. Закон Больцмана, связывает концентрацию ионов c_i с их потенциальной энергией $z_iF\Psi$ в поле электрических сил:

$$c_i = c_{0i} \exp(-z_iF\Psi / RT) \quad (5.6)$$

где c_i и z_i - концентрации и валентности всех ионов, присутствующих в растворе.

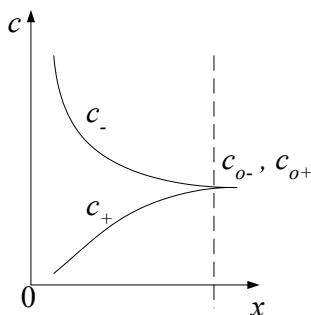


Рис. 5.2

Кроме потенциалопределяющего электролита раствор может содержать и так называемый индифферентный электролит - тот, который не имеет в своем составе ионов способных к специфической адсорбции. Таким образом, раствор может состоять более чем из двух видов ионов. Все дальнейшие вычисления будут относиться только к двум вариантам состава раствора: или это раствор бинарного электролита с произвольной комбинацией валентностей катионов и анионов, или это симметричный электролит, в том числе смесь нескольких

электролитов, но с одинаковыми валентностями всех ионов. С точки зрения строения внешней части ДЭС такая смесь эквивалентна одному симметричному электролиту.

В последующих формулах будет часто встречаться безразмерный потенциал $w = \Psi/RT$ поля заряженной поверхности, поэтому далее он будет обозначен одним символом w . Безразмерная энергия ионов с валентностью z_i будет тогда обозначаться символом $u_i = z_i w$. В симметричном электролите значения последней отличается для катионов и анионов только знаком, так что $z_+ w = -z_- w = u$. Раскрывая в формуле для ρ концентрации с помощью уравнения (5.6), получим для произвольного бинарного электролита

$$\rho = 2IF [\exp(-z_+ w) - \exp(z_- w)] / (z_+ + z_-) \quad (5.7a)$$

$$I = (z_+^2 c_{+0} + z_-^2 c_{-0})/2$$

где $I = (z_+^2 c_{+0} + z_-^2 c_{-0})/2$ - ионная сила раствора. Появление этой величины обусловлено приведением формулы к симметричному (равноправному) по отношению к катионам и анионам виду, поскольку исходное выражение $\rho = F[z_+ c_{+0} \exp(-z_+ w) - z_- c_{-0} \exp(z_- w)]$ неудобно из-за наличия разных множителей перед экспонентами. Учитывая, что при диссоциации бинарного электролита $z_+ c_{+0} = z_- c_{-0}$ можно заменить $z_- c_{-0}$ на $z_+ c_{+0}$ перед второй экспонентой и затем вынести общий множитель за скобки. В итоге выражение упрощается, но становится несимметричным по отношению к разным ионам - содержит только величину $z_+ c_{+0}$. Ее можно преобразовать к симметричному виду, помножив и разделив эту величину на $(z_+ + z_-)$. Числитель полученного выражения $(z_+^2 c_{+0} + z_- z_+ c_{+0})$ с помощью замены $z_+ c_{+0} = z_- c_{-0}$ во втором слагаемом приводится к виду $(z_+^2 c_{+0} + z_-^2 c_{-0})$. В итоге величина $z_+ c_{+0}$ после дополнительного умножения и деления на 2 приобретает принятый в (5.7a) вид $2I/(z_+ + z_-)$, в котором равноправно представлены величины, относящиеся и к катионам и к анионам. Для симметричного электролита $z_+ = z_- = z$, $I = z^2 c$,

$$\rho = zFc[\exp(-u) - \exp(u)] \quad (5.7)$$

Знак объемного заряда в обеих формулах определяется знаком величин w или u - при их положительном значении объемный заряд будет отрицательным, в обратном случае он положителен. Формулы (5.7а) и (5.7) являются по сути дела выражением закона Больцмана (5.6) для объемной плотности электрического заряда во внешней части ДЭС. Их подстановка в уравнение Пуассона $d^2\Psi/dx^2 = -\rho/\varepsilon\varepsilon_0$, дает уравнение Пуассона-Больцмана – основное уравнение теории диффузного ДЭС, Она разработана Гуи и Чепменом.

В частности, в случае симметричного электролита

$$d^2\Psi/dx^2 = -(zFc/\varepsilon\varepsilon_0) [\exp(-u) - \exp(u)] \quad (5.8)$$

Потенциал в левой части этого уравнения так же удобно выразить через безразмерную потенциальную энергию катиона в ДЭС: $\Psi = uRT/zF$, тогда $d^2\Psi/dx^2 = (RT/zF)(d^2u/dx^2)$. Использование общепринятого обозначение функции $[\exp(-u) - \exp(u)]/2 = \text{sh}(u)$ и объединение комбинации постоянных величин в одну

$$\alpha = zF(2c/\varepsilon\varepsilon_0RT)^{1/2} \quad (5.9)$$

придает уравнению (5.8) компактный вид:

$$d^2u/dx^2 = -\alpha^2 \text{sh}(u) \quad (5.10)$$

Функция $\text{sh}(u)$ это гиперболический синус аргумента u , а величина α известна в теории растворов электролитов как параметр Дебая.

Представив левую часть уравнения (5.10) в виде $d(du/dx)/dx$ и помножив левую и правую части на du , приводим уравнение (5.10) к виду: $ydy = -\alpha^2 \text{sh}(u)du$, где $y = du/dx$. Функция $\text{sh}(u)$ интегрируется, как и тригонометрический синус, поэтому имеем $y^2/2 = \alpha^2 \text{ch}(u) + A_1$, где $\text{ch}(u)$ - косинус гиперболический аргумента u и A_1 - постоянная интегрирования. Так

как на бесконечном удалении от заряженной поверхности $u=0$, а значит $y=0$ и $\text{ch}(u)=1$, то $A_1 = -1$ и

$$(du/dx)^2 = 2 \alpha^2 [\text{ch}(u) - 1] \quad (5.10a)$$

Используя при извлечении корня известное преобразование $\text{sh}^2(u/2) = [\text{ch}(u) - 1]/2$, получим:

$$du/dx = - 2 \alpha \text{sh}(u/2) \quad (5.11)$$

Знаки левой и правой части этого уравнения должны быть различны, т.к. модуль потенциала u убывает с увеличением расстояния, т.е. $d|u|/dx < 0$, а $\text{sh}(u)$ является нечетной функцией - ее знак совпадает со знаком аргумента. Выбор знака должен быть сделан при извлечении квадратного корня из обеих частей уравнения (5.10a).

Повторное интегрирование уравнения (5.11) не представляет труда с помощью табличного интеграла $\int du / \text{sh}(u) = \ln[\text{th}(au/2)]/a$. Взяв определенный интеграл от (5.11) в пределах от $x = 0$ до произвольного расстояния x и по u от $u = u_s$, где $u_s = zF\Psi_s/RT$, до произвольной величины $u(x)$, после несложных преобразований получим:

$$\text{th}(u/4) = \gamma(u_s) \exp(-\alpha x) \quad (5.12)$$

Функция $\gamma(u_s) = \text{th}(u_s/4) = [1 - \exp(-u_s/2)] / [1 + \exp(-u_s/2)]$ меняется от нуля при $u_s = 0$ до 1 или -1 при неограниченном росте абсолютной величины $|u_s|$ потенциала поверхности. При малой его величине ($u_s \ll 1$) $\text{th}(u_s/4) = u_s/4$, при этом заведомо и $\text{th}(u/4) = u/4$ так как $|u| < |u_s|$. Поверхность с таким потенциалом считается слабозаряженной. В таком случае формула (5.12) упрощаются и после перехода от безразмерных величин к размерным функция распределения потенциала приобретает следующий вид:

$$\Psi = \Psi_s \exp(-\alpha x) \quad (5.13)$$

Эта замена достаточно точна уже при безразмерном потенциале поверхности порядка единицы или потенциале около 25 мВ в случае одновалентных ионов.

Формула (5.13) это простейшее выражение для зависимости потенциала от расстояния (рис. 5.3). Она широко используется в теории двойного слоя, так как позволяет многие задачи теории довести до конечных расчетных формул, что важно для понимания смысла величин и сопоставления их с экспериментальными данными. Результаты такого анализа часто являются отправной точкой для уточнения теории и представлений о роли тех или иных деталей теории в достижении соответствия теории и опыта.

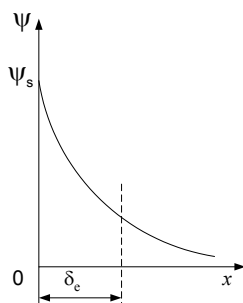


Рис. 5.3

Величина $1/\alpha$ обратная параметру Дебая α имеет смысл расстояния, на котором потенциал убывает в e раз по сравнению с потенциалом поверхности Ψ_s . В теории растворов электролитов аналогичная величина называется радиусом экранирования или толщиной ионной атмосферы. В случае плоской заряженной поверхности ее уместнее называть эффективной толщиной двойного электрического слоя. Физическая толщина ДЭС это расстояние, на котором его внешняя часть полностью нейтрализует поверхностный заряд, т.е. снижает потенциал до нуля. Уравнения (5.12) и (5.13) показывают, что потенциал достигает нулевой величины только на бесконечности. Иначе говоря, ДЭС не имеет определенной физической толщины, как это было показано на рисунке 5.1.

Двойной электрический слой с таким строением называется диффузным. В качестве его геометрической характеристики используется эффективная толщина $\delta = 1/\alpha$.

Дифференцируя в (5.13) Ψ по x , получим напряженность поля $E = -d\Psi/dx$ слабо заряженного ДЭС:

$$d\Psi/dx = -\alpha \Psi_s \exp(-\alpha x), \quad E = \alpha \Psi_s \exp(-\alpha x) \quad (5.14)$$

Формулы для напряженности поля при произвольном потенциале или в растворе несимметричного электролита получаются аналогично из уравнений (5.11) или (5.12) после преобразования их левых частей к размерному виду в соответствии с определениями величин u и w . Они не вносят ничего принципиально нового в теорию, поэтому здесь не рассматриваются.

Напряженность поля, как и потенциал, экспоненциально убывает по модулю с увеличением расстояния от заряженной поверхности, снижаясь до нуля на бесконечности. Практически же электрическое поле заряженной поверхности ощутимо на расстояниях всего в несколько эффективных толщин. На этом основании на схемах, подобных рисунку 5.1, изображающих распределение ионов в ДЭС, будем приписывать ему конечную толщину, а так же не делать различия между этой условно конечной и эффективной толщиной при качественном обсуждении связи потенциала с распределением ионов. При схематичном изображении строения ДЭС важнее всего демонстрировать его соответствие принципу электронейтральности двойного слоя.

Полученные формулы для потенциала и напряженности поля позволяют конкретизировать связь между потенциалом и зарядом поверхности. Из формулы (5.14), подставив $x=0$, находим величину первой производной потенциала непосредственно на поверхности: $(d\Psi/dx)_0 = -\alpha \Psi_s$, подставив ее в (5.5), получим:

$$q_s = \epsilon \epsilon_0 \alpha \Psi_s \quad (5.15)$$

откуда при сопоставлении с формулой (5.2) следует, что электрическая емкость ДЭС

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 a \quad (5.16)$$

или

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 / \delta \quad (5.16a)$$

Сравнив это выражение с классической формулой емкости плоского конденсатора, убеждаемся, что эффективная толщина ДЭС δ совпадает с толщиной обычного плоского конденсатора той же емкости.

При произвольном потенциале поверхности в растворе симметричного электролита аналогичные вычисления дают:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 a [\text{sh}(u_s/2)/(u_s/2)] \quad (5.17)$$

В этом случае толщина ДЭС δ не совпадает с толщиной эквивалентного конденсатора. Так как значение $\text{sh}(u_s/2)$ больше значения его аргумента $(u_s/2)$, то емкость сильно заряженного ДЭС больше, чем слабо заряженного и неограниченно растет с увеличением потенциала поверхности (рис. 5.4).

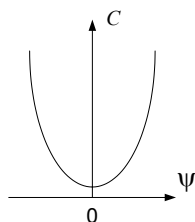


Рис. 5.4

Связь между потенциалом и зарядом поверхности играет фундаментальную роль в различного рода электрохимических системах - гальванических ваннах, аккумуляторах электрической энергии, электролитических конденсаторах, мембранах нервных клеток и так далее,

поэтому ей уделяется большое внимание в экспериментальных исследованиях прикладного и фундаментального характера. Перечень доступных для таких исследований методов ограничен. Один из них - это метод электрокапиллярных кривых (параграф 5.5). Согласно уравнению электрокапиллярности первая производная от поверхностного натяжения по потенциалу равна заряду поверхности (с обратным знаком), а вторая - дифференциальной емкости заряженной поверхности $dq_s/d\Psi$, т.е. емкость двойного слоя. При малом потенциале поверхности емкость ДЭС не зависит от потенциала и, следовательно, интегральная и дифференциальная емкости совпадают. В общем же случае, представленном формулами (5.2) и (5.17), не представляет труда вычисление и дифференциальной емкости, используя эти формулы.

Сопоставление экспериментальных данных с формулами (5.16) и (5.17) показывает, что они дают сильно завышенную величину емкости ДЭС, особенно при больших потенциалах, когда емкость согласно (5.17) неограниченно растет с увеличением потенциала, что заведомо не соответствует действительности. Причина в том, что в рассмотренной теории двойного слоя (теория Гуи и Чепмена) ионы считаются заряженными математическими точками и могут подходить к заряженной поверхности как угодно близко, в том числе располагаться на нулевом расстоянии от нее. Это дает заниженную величину среднего расстояния противоионов от поверхности, т.е. заниженную толщину эффективного конденсатора и, следовательно, завышенную его емкость. Понятно, что по этой причине использование более общих формул типа (5.12) не исправит этот недостаток теории диффузного ДЭС.

5.2 Плотная и диффузная части ДЭС

Достаточно очевидный шаг к исправлению указанного дефекта теории заключается в учете размера ионов. Проще всего это сделать, ограничив сферу применимости уравнения Пуассона-Больцмана (5.10) расстояниями x большими, чем радиус ионов \mathbf{d} . На меньших расстояниях присутствие и противоионов и коионов невозможно, поэтому здесь ($x < \mathbf{d}$) плотность объемного заряда ρ равна нулю. Уравнение Пуассона для этой части ДЭС имеет тогда следующий вид, $d^2\Psi/dx^2 = 0$, а его первый интеграл $d\Psi/dx = A_2$, где A_2 -

константа интегрирования. Постоянство первой производной $d\Psi/dx$ означает, что здесь потенциал изменяется линейно или напряженность поля $E = -d\Psi/dx$ остается постоянной. Эта область двойного слоя (рис. 5.5) называется плотной частью ДЭС (а короче - плотным слоем или слоем Гельмгольца), а плоскость, в которой фиксированы центры ближайшего слоя противоположных ионов – плоскостью максимального приближения противоположных ионов. Она расположена на расстоянии $x = d$ от заряженной поверхности. За пределами этой плоскости ($x > d$) противоположные ионы и коины распределены диффузно и сохраняют силу основные соотношения теории диффузного слоя Гуи-Чепмена. Для исчерпывающего описания такого ДЭС в дополнение к потенциалу Ψ_s заряженной поверхности, параметру Дебая κ и координате плоскости фиксации противоположных ионов d нужно ввести еще один параметр, характеризующий ДЭС - потенциал Ψ_d в плоскости $x = d$ (рис. 5.5, 5.6). Задача заключается в том, что бы выразить этот потенциал через другие параметры двойного слоя. Для этого систему уравнений теории ДЭС следует дополнить выражением для напряженности поля в плотном слое $E_d = (\Psi_s - \Psi_d)/d$, которая совпадает с упомянутой выше константой A_2 интегрирования уравнения Пуассона для плотного слоя. За пределами плотного слоя распределение ионов и потенциала подчиняется всем закономерностям диффузного слоя, что схематично показано на схеме (рис. 5.5) и графике (рис. 5.6).

Изложенные представления составляют суть теории Штерна. Деление ДЭС на плотную и диффузную части связано не только с геометрическими различиями в положении ионов разных частей ДЭС. К плотному относят всю часть ДЭС, которая расположена в интервале расстояний от нуля до $x = d$ включительно, т.е. это все потенциалопределяющие ионы и коины, локализованные в плоскости их фиксации. Остальная часть двойного слоя, а это оставшиеся противоположные и коины внешней части, относятся к диффузному слою. Говорят, в частности, что в плотном слое потенциал падает линейно. В диффузной части ДЭС ($x > d$) потенциал, как уже отмечалось, изменяется в соответствии с полученными ранее уравнениями (5.13) по экспоненциальному или более сложному закону (5.12).

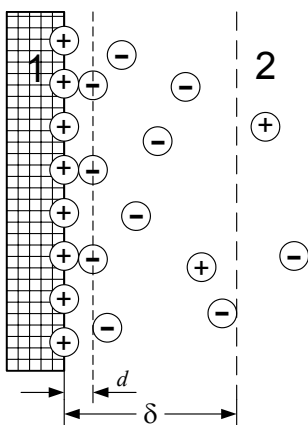


Рис. 5.5

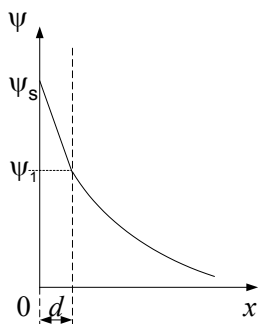


Рис. 5.6

Сохраняют силу и некоторые другие из полученных ранее соотношений теории диффузного слоя при замене в них Ψ_s на Ψ_d , x на $x-d$ и $(d\Psi/dx)_{x=0}$ на $(d\Psi/dx)_{x=d}$. Например:

$$\Psi = \Psi_d \exp[-\alpha(x-d)] \quad (5.18)$$

$$q_v = \varepsilon \varepsilon_0 (d\Psi/dx)_{x=d} \quad (5.19)$$

Здесь q_v представляет собой заряд всех ионов внешней части ДЭС, так что заряд поверхности $q_s = -q_v$ и поэтому при малом потенциале поверхности

$$q_s = \varepsilon\varepsilon_0 \propto \Psi_d \quad (5.20a)$$

Определяя по-прежнему емкость C двойного слоя как отношение заряда поверхности к ее потенциалу, находим

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \propto \Psi_d / \Psi_s \quad (5.20)$$

При произвольном потенциале

$$q_s = \varepsilon\varepsilon_0 \propto (2RT/zF) \operatorname{sh}(u_1/2) \quad (5.21)$$

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \propto \operatorname{sh}(u_d/2) / (u_s/2) \quad (5.22)$$

Из (5.20) видно, что, по крайней мере, при малом потенциале поверхности, емкость двойного слоя ионов конечного размера меньше, чем емкость слоя точечных ионов в Ψ_d / Ψ_s раз. Однако вопрос в том насколько существенно это различие. Ответ на него в рамках приведенных формул полностью зависит от потенциала Ψ_d , который пока фигурировал в теории только как дополнительный независимый параметр теории двойного слоя.

Принципиально важна возможности выразить потенциал Ψ_d через другие параметры ДЭС. Она, в свою очередь, зависит от того, имеются ли еще какие-либо силы, кроме сил уже учтенных в полученных уравнениях электростатического взаимодействия противоионов и коионов с заряженной поверхностью и стерических сил, учтенным введением в теорию размера ионов. Например, это могут быть силы химического сродства ионов к поверхности. Обычно их называют специфическими. Они проявляют себя в виде адсорбции ионов строго в плоскости максимального приближения ионов в соответствии с теорией адсорбции Ленгмюра, т.е. аналогичны силам адсорбции

потенциалопределяющих ионов и отличаются только плоскостью локализации тех и других. Учет специфического взаимодействия ионов внешней части ДЭС с поверхностью и является центральным положением теории Штерна. Прежде чем приступить к его обсуждению необходимо напомнить о некоторых общих законах электростатики.

Уравнение Пуассона в эквивалентном виде $\rho dx = -\epsilon\epsilon_0 d(d\Psi/dx)$ более наглядно. В нем ρdx это заряд произвольного слоя толщиной dx и $-d(d\Psi/dx)$ - приращение напряженности поля на этой толщине - т.е. разность напряженностей поля на "левой" и "правой" стороне этого слоя. Если заряд распределен только по объему слоя dx с плотностью ρ , то при уменьшении его толщины dx до нуля и стягивании к некоторой математической плоскости d нулевой толщины заряд слоя, а следовательно и плоскости будет уменьшаться до нуля. Это означает, что при диффузном распределении заряда никакая плоскость d не может нести на себе заряда. Правая часть уравнения Пуассона при этом так же обращается в нуль, а это значит, что скачок напряженности поля $d(d\Psi/dx)$ на плоскости равен нулю, т.е. напряженности поля на "левой" и "правой" стороне плоскости одинаковы.

Если кроме объемного заряда с плотностью ρ имеется дополнительный заряд, сосредоточенный в плоскости d с поверхностной плотностью q_d , то при утоньшении слоя до нуля его заряд стремится к величине q_d , а скачок напряженности поля при переходе через плоскость имеет, согласно уравнению Пуассона, конечную величину

$$\Delta E = q_d / \epsilon\epsilon_0 \quad (5.23)$$

Как уже отмечалось, напряженность поля на "левой" (ближней к поверхности) стороне плоскости фиксации ионов в любом случае определяется формулой $E_1 = (\Psi_s - \Psi_d)/d$, а на "правой" $E_2 = \mathcal{E}\Psi_d$ (при малом потенциале поверхности), поэтому $\Delta E = E_2 - E_1$, что с учетом формулы (5.23) дает

$$\mathcal{E}\Psi_d - (\Psi_s - \Psi_d)/d = q_d / \epsilon\epsilon_0$$

Отсюда

$$\Psi_d = (q_d \mathbf{d} / \varepsilon \varepsilon_0 + \Psi_s) / (1 + \alpha \mathbf{d}) \quad (5.24a)$$

В отсутствие специфического взаимодействия противоионов с поверхностью их количество q_d в плоскости максимального приближения равно нулю, и тогда

$$\Psi_d = \Psi_s / (1 + \alpha \mathbf{d}) \quad (5.24)$$

а с учетом формулы (5.20)

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \alpha / (1 + \alpha \mathbf{d}) \quad (5.25)$$

Напряженность поля на обеих сторонах пустой плоскости максимального приближения ионов при этом одинакова. На графике (рис. 5.6) зависимости потенциала от расстояния это обстоятельство должно было проявиться в отсутствии излома графика на расстоянии $x = \mathbf{d}$.

Основной вывод, который следует из последней формулы, заключается в том, что поправка на конечный размер ионов в количественном отношении не дает существенного результата, так как она может сказаться только при $\alpha \mathbf{d} > 1$, что соответствует неприемлемо большим концентрациям электролита. Параметр Дебая α увеличивается пропорционально корню квадратному из концентрации электролита (5.9), а емкость двойного слоя асимптотически возрастает согласно (5.25) по "ленгмюровскому" закону до величины $C_m = \varepsilon \varepsilon_0 / \mathbf{d}$ при неограниченном увеличении концентрации электролита. Из структуры этого выражения видно, что C_m представляет собой емкость плоского конденсатора с расстоянием между пластинами равным размеру ионов. В теории ДЭС эта величина известна как емкость молекулярного конденсатора. Умножив обе стороны формулы $C_m = \varepsilon \varepsilon_0 / \mathbf{d}$ на $\alpha \mathbf{d}$, получим связь емкости C_m молекулярного конденсатора и классической

емкости $C_v = \varepsilon \varepsilon_0 a$ диффузного ДЭС: $C_m a d = \varepsilon \varepsilon_0 a$. С ее помощью формула (5.25) преобразуется к виду

$$1 / C = 1 / C_v + 1 / C_m \quad (5.26)$$

Изменение обозначения емкости диффузного слоя (C_v вместо C), принятого ранее в формулах (5.16) и (5.17), продиктовано стремлением сохранить прежнее обозначение C за емкостью всего ДЭС, поскольку выясняется, что в модернизированной теории ДЭС его емкость является комбинацией двух независимых величин: емкости молекулярного конденсатора C_m и емкости диффузного слоя C_v . В связи с этим следует обратить внимание на несколько важных обстоятельств:

1) С точки зрения электрической схемотехники формула (5.26) означает, что емкость ДЭС равна емкости двух последовательно соединенных конденсаторов, что согласуется с взаимным расположением плотного и диффузного слоев, показанным на схеме (рис. 5.5). Как известно, при таком соединении общая емкость двух конденсаторов не превышает меньшей из двух соединенных емкостей. Это и позволяет избежать неограниченного роста емкости с увеличением потенциала, что и явилось основным недостатком теории Гуи-Чепмена (рис. 5.4). В качественном отношении такой результат важен и формула (5.26) считается одним из основных достижений теории Штерна, несмотря на отмеченное выше плохое количественное соответствие этой формулы и опыта.

2) Нет никакой необходимости закладывать в исходные предпосылки теории ДЭС его представление в виде двух последовательно соединенных конденсаторов, что часто приписывается теории Штерна. На самом деле формула (5.26) является всего лишь развернутым вариантом формулы (5.20), определяющей смысл понятия "электрическая емкость" для ДЭС, состоящего из ионов конечного размера.

3) В рассмотренном варианте ($q_d=0$), молекулярный конденсатор остается пустым - двойной слой не содержит никаких других ионов, кроме диффузно распределенных ионов внешнего слоя и эквивалентного количества потенциалопределяющих ионов на поверхности. Несмотря на это, емкость молекулярного конденсатора приобретает доминирующую роль при больших

концентрациях электролита. В связи с этим снова обратим внимание на рисунки 5.5 и 5.6 - приведенное на нем распределение ионов и потенциала не соответствует варианту пустого молекулярного конденсатора ($q_d=0$) - на ней явно подчеркнуто присутствие в плоскости максимального приближения специфически связанных с поверхностью противоионов и, соответственно этому, кривая распределения потенциала имеет излом в плоскости $x=d$, который графически отражает различие напряженностей поля на левой и правой стороне этой плоскости (наклон графика является визуальным образом напряженности электрического поля на графиках распределения потенциала). Данное замечание имеет целью подчеркнуть, что деление ДЭС на плотную и диффузную части, и, соответственно, на молекулярный и диффузный конденсаторы не обусловлено специфической адсорбцией противоионов, как это иногда представляется. Такое деление возможно и при пустом молекулярном конденсаторе, т.е. полном отсутствии специфического взаимодействия противоионов конечного размера с заряженной поверхностью. Более того, если заряд плоскости q_d не равен нулю, то формула для емкости ДЭС, получаемая путем замены потенциала Ψ_d в формуле (5.20) потенциалом поверхности Ψ_s с помощью уравнения (5.24а), не сведется к формуле (5.26), означающей последовательное соединение емкостей диффузного и плотного слоев. Последняя получается только с помощью уравнения (5.24), относящегося к пустому молекулярному конденсатору. Фундаментальным принципом построения ДЭС является аддитивность зарядов его отдельных частей. Правило сложения обратных емкостей (5.26) в общем случае не совместимо с этим принципом и только в частном случае пустого молекулярного конденсатора может быть сведено к нему.

Формула (5.26) выведена при малом потенциале поверхности. При произвольном потенциале те же рассуждения приводят вместо (5.25) к трансцендентному уравнению

$$u_s = u_d + 2 \alpha d \operatorname{sh}(u_d/2) \quad (5.25a)$$

которое далее должно использоваться совместно с формулой (5.22) вместо (5.20). Здесь $u_d = zF\Psi_d/RT$. Этот более общий вариант не вносит

принципиальной новизны ни в достижение большего соответствия теории и опыта, ни в представления о строении ДЭС.

Наиболее продуктивная сторона теории Штерна заключается, как уже отмечалось, не в разделении ДЭС на две части, а в учете специфического взаимодействия ионов внешней части ДЭС с поверхностью, которое и ведет к заполнению плоскости максимального приближения по законам ленгмюровской адсорбции теми же ионами, которые образуют и диффузный слой.

Кроме экспериментальных данных о емкости ДЭС, которые указывают на необходимость усовершенствования теории ДЭС, существует еще один массив обширных и достаточно хорошо обобщенных экспериментальных данных. Это данные, полученные с помощью электрокинетических явлений. Им посвящен отдельный параграф, здесь же упомянем о некоторых предпосылках к теории электрокинетических явлений, поскольку они имеют отношение и к теории ДЭС в целом.

Из опыта известно, что при движении жидкой фазы относительно заряженной поверхности плоскость s , разделяющая подвижную и неподвижную фазы, расположена не на границе раздела фаз, а смещена в жидкую фазу. Она называется плоскостью скольжения. При течении жидкости вместе с ней будет перемещаться только заряд q_s , расположенный с внешней стороны от плоскости скольжения. Его величина однозначно связана с напряженностью поля E_s на плоскости скольжения формулой типа (5.19) при подстановке в нее координаты плоскости скольжения s вместо координаты плоскости фиксации противоионов d . В свою очередь напряженность поля связана с потенциалом на плоскости скольжения ζ . Он называется электрокинетическим потенциалом. В простейшем случае эта связь выражается формулой $E_s = a\zeta$. В электрокинетических экспериментах измеряется именно потенциал ζ , например, по скорости относительного движения фаз во внешнем электрическом поле. Обычно предполагается, что плоскость s расположена дальше от поверхности, чем плоскость d . Если в целях упрощения считать, что эти плоскости совпадают, то тогда и потенциалы Ψ_d и ζ совпадают. В таком случае, согласно формуле (5.24), электрокинетический потенциал должен монотонно убывать с увеличением концентрации индифферентного электролита. Считается, что это обусловлено уменьшением заряда диффузной части ДЭС вследствие перехода

части ионов из диффузной в плотную часть двойного слоя при его сжатии. Однако, в отсутствие специфического взаимодействия противоионов с поверхностью плоскость максимального приближения должна оставаться пустой и, следовательно, по условию электронейтральности ДЭС заряд диффузного слоя (т.е. всего внешнего слоя) не может уменьшаться при его сжатии. Таким образом, вопрос о природе и положении плоскости скольжения остается открытым.

5.3 Специфическая адсорбция и емкость ДЭС

Количественная сторона теории Штерна сводится к двум приведенным ниже уравнениям, первое из которых есть уравнение Ленгмюра – уравнение изотермы адсорбции ионов i -того вида (доли занятых центров адсорбции), а второе связывает константу k_i адсорбционного равновесия этих ионов с потенциалом $w = F\Psi/RT$ в плоскости адсорбции и безразмерной энергией Φ_i их специфического взаимодействия с поверхностью:

$$\Theta_i = k_i c_i / (1 + k_i c_i) \quad (5.27)$$

$$k_i = V_m \exp(\Phi_i - z_i w) \quad (5.28)$$

Размер ионов \mathbf{d} , энергия их химического сродства Φ_i к поверхности, на которой образуется ДЭС (для краткости будем называть ее электродом) и предельные адсорбции ионов считаются заданными.

Уравнения (5.27) и (5.28) в равной мере могут быть применены как к слою потенциалопределяющих ионов, так и к слою ионов, которые могут быть фиксированы плоскости \mathbf{d} , т.е. к противоионам и коионам. Каждое из выражений (5.27) и (5.28) в случае бинарного электролита представляет два отдельных уравнения: уравнения адсорбции Γ_i катионов и анионов по отдельности и уравнения для констант их адсорбционного равновесия k_i . Уравнения адсорбции позволяет вычислить заряд поверхности q_s по формуле (5.1) $q = F \sum z_i \Gamma_i$ или заряд q_1 плоскости \mathbf{d} по той же формуле. Разумеется, что для этого в формулу (5.1) должны быть подставлены адсорбции $\Gamma_i = \Gamma_{mi} \Theta_i$ в соответствующих

плоскостях локализации ионов – на поверхности или в плоскости максимального приближения, вычисленные по формулам (5.27) с использованием подходящих для каждого случая констант (5.28) и предельных адсорбций Γ_{mi} . Проблема заключается в том, что константы адсорбционного равновесия можно найти, только зная потенциалы в соответствующих плоскостях адсорбции. Потенциалы, свою очередь, определяются искомыми величинами q_s или q_d через емкость или всего ДЭС или его части соответственно. Емкость ДЭС (или его части) является, в сущности, его геометрической характеристикой, включающей в себя как толщину диффузной и плотной частей, так и распределение заряда между ними, поэтому вычисление заряда поверхности оказывается невозможным без предварительного полного расчета всех параметров внешнего слоя, включая q_v и q_d . Таким образом, количественные вычисления в рамках уравнений Штерна практически осуществимы только через расчет параметров внешней части ДЭС, хотя имели место попытки автономного (не зависимо от внешней части) расчета параметров поверхности электрода.

Уравнения Штерна (5.28) имеют известный недостаток - они исключают существование индифферентных электролитов, так как и при нулевой энергии химического сродства или полной энергии (включая электростатическую) оно дает конечную величину константы адсорбционного равновесия равную V_m , т.е. предусматривает адсорбцию ионов и в тех случаях, когда ее не должно быть. Чем слабее химическое сродство и меньше потенциал в плоскости адсорбции, тем заметнее эта ошибка. Впрочем, ее не следует считать ошибкой только теории Штерна. На самом деле это результат хотя и общепринятой, но, тем не менее, не вполне корректной интерпретации самого понятия адсорбции по Ленгмюру. Истоки ошибки находятся в самой логике вывода уравнения изотермы адсорбции: при вычислении константы адсорбционного равновесия скорость адсорбции приравнивается полному числу столкновений молекул (ионов) сорбата со свободной частью поверхности сорбента (см. главу 1). В действительности из полного числа столкновений нужно исключить упругие столкновения, что и приводит к уравнению

$$k_i = V_m \exp(-z_i w) [\exp(\Phi_i) - 1] \quad (5.29)$$

исключающему упомянутые недостатки уравнения (5.28).

Полная энергия адсорбции ионов состоит из двух слагаемых: электростатического $-z_i W$ и специфического Φ_i , так что экспонента классического уравнения Штерна (5.28) может быть разложена на два равноправных с математической точки зрения множителя: $\exp(-z_i W)$ и $\exp(\Phi_i)$. Между тем их роль в адсорбционных явлениях существенно различна. В теории адсорбции Ленгмюра адсорбционные силы действуют только на молекулы (ионы), которые находятся в плоскости адсорбции и обращаются в нуль при малейшем увеличении расстояния между молекулой (ионом) и поверхностью, т.е. при разрыве химической связи, что означает десорбцию. Электростатическая энергия иона $z_i W$ при бесконечно малом изменении его положения остается практически неизменной и, следовательно, в соответствии с общими принципами термодинамики, электростатическое взаимодействие иона с поверхностью не может быть ни движущей силой, ни причиной мономолекулярной адсорбции. Его роль состоит только в том, что оно ведет к повышению концентрации противоионов (и понижению концентрации коионов) возле заряженной поверхности в $\exp(-z_i W)$ раз, по сравнению с концентрацией в растворе. В уравнениях изотермы адсорбции естественно фигурирует известная концентрация ионов – их концентрация в растворе, тогда как кинетика адсорбции определяется частотой столкновений ионов (или молекул) с поверхностью, которая пропорциональна концентрацией вблизи поверхности, а не в растворе. Это и учитывается множителем $\exp(-z_i W)$. Поправка же на упругие столкновения (минус 1) относится только к короткодействующим силам ленгмюровской адсорбции, что и нашло свое отражение в структуре конечного уравнения (5.29) для константы равновесия, нарушающего математическое "равноправие" молекулярного и электростатического взаимодействия сорбата с заряженной поверхностью.

Новое уравнение для констант равновесия не снимает упомянутых выше математических трудностей, связанных с зависимостью этих констант от потенциалов, которые можно найти, только зная заряд, рассчитываемый с помощью тех же констант. Этот замкнутый круг разрывается, если в качестве независимой переменной принять потенциал Ψ_d плоскости фиксации ионов (потенциал в плоскости **d**). По этому потенциалу с помощью частных или общих

формул (5.25), (5.22) теории диффузного слоя однозначно вычисляется его заряд q_v и заряд q_d специфически сорбированных ионов в плоскости d с помощью формул (5.27), (5.29), а значит и полный заряд внешней части ДЭС и заряд поверхности. Эти же величины, вместе с принятыми значениями d и α позволяют вычислить по формуле типа (5.24а) потенциал поверхности и далее емкость двойного слоя. Типичная зависимость дифференциальной емкости $dq/d\Psi_s$ от потенциала поверхности Ψ_s , полученная таким путем, представлена графически на рис. 5.4. Экспериментальные зависимости, полученные методом электрокапиллярности, оказываются, как правило, значительно сложнее - отличаются наличием многих экстремумов и асимметрией расположения катодных и анодных ветвей поляризации электрода (рис. 5.7).

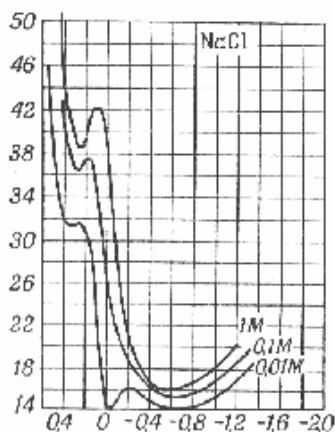


Рис. 5.7

Кроме того, фактическая величина емкости всегда оказывается заметно меньше вычисленных значений. Это означает, что теория ДЭС нуждается в дальнейшем совершенствовании. Последним достижением в этой области считалась [1] теория Грэма.

5.4 Двухслойная модель плотного слоя

Основная особенность модели Грэма заключается в наличии в двойном слое двух плоскостей фиксации ионов в плотной части ДЭС - ближней (первой) и дальней (второй). Эти плоскости удалены от поверхности электрода на расстояния равные размерам ионов, причем предполагается, что это ионы одного знака - противоионы, но часть их дегидратирована и потому имеет меньший размер d_1 , а другая часть остается гидратированной и имеет больший размер d_2 . Локализованным в первой плоскости ионам приписывается способность специфически взаимодействовать с электродом (сорбироваться) тогда как ионы второй плоскости взаимодействуют с электродом только электростатически. Количественная сторона теории Грэма полностью повторяет теорию Штерна и сводится к тем же уравнениям (5.27) и (5.28) и параметрам. В остальном же она носит декларативный характер - задача не доводится до решения уравнений. Теория Грэма заслужила популярность по причинам не связанным прямо с идеей двух плоскостей. В ней высказано предположение, что при большой концентрации электролита зависимость емкости C двойного слоя от потенциала поверхности является ни чем иным как зависимостью емкости молекулярного конденсатора C_m от потенциала поверхности Ψ_s . В предыдущем параграфе обращалось внимание на то, что при больших концентрациях электролита, согласно формуле (5.26), емкость ДЭС равна емкости молекулярного конденсатора C_m . Оригинальность же идеи Грэма в том, что он распространил это очевидное положение на равенство функций $C_m = f(\Psi_s)$ и $C = f(\Psi_s)$, описывающих зависимости емкостей от потенциала поверхности. Далее считается, что функция C_m молекулярной емкости остается такой же при любых концентрациях, что дает возможность при любых концентрациях электролита рассчитывать функцию полной емкости $C = f(\Psi_s)$ по формуле (5.26) вместе с доступной для расчетов функцией емкости диффузного слоя $C_v = f(\Psi_s)$ по одной из формул типа (5.19) - (5.22). Таким образом, продуктивная часть теории сводится к обоснованию нового эффективного способа обработки и экстраполяции экспериментальных данных. Заметим, однако, что формула (5.26) последовательного соединения емкостей диффузного и плотного слоев обоснована лишь для случая отсутствия специфической адсорбции ионов в

плоскости максимального приближения.

Теория Грэма не решает фундаментальных проблем теории ДЭС, а лишь переносит их в область строения и свойств плотной части двойного слоя (молекулярного конденсатора). Модифицированная двухслойная модель (рис. 5.8) предоставляет такую возможность.

Суть модификации заключается в следующем:

1. Различия в размерах ионов относятся, прежде всего, к ионам разного знака. Это положение ранее использовалось Фрумкиным [2]. На его основе с помощью эмпирического уравнения он получил практически те же результаты что и Грэм. В зависимости от природы электролита меньший размер может иметь или катион или анион.
2. Специфическое взаимодействие в общем случае присуще ионам, локализуемым как в ближней плоскости с координатой d_1 , так и в дальней - с координатой d_2 . В этих плоскостях действуют потенциалы Ψ_1 и Ψ_2 и их безразмерные аналоги w_1 и w_2 соответственно.
3. Ионы меньшего размера могут присутствовать так же и в слое, заключенном между первой и второй плоскостью локализации ионов.

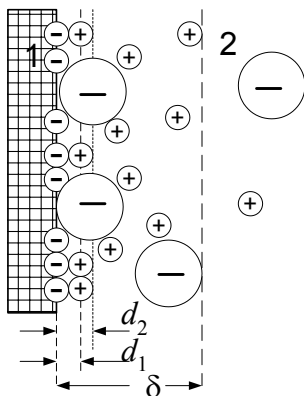


Рис. 5.8

Последнее положение влечет за собой наиболее значительные последствия

[3]. Уравнение Пуассона-Больцмана для указанного слоя содержит в правой части только одно слагаемое - объемную плотность заряда, создаваемую в этом слое ионами только одного знака (меньшего размера):

$$d^2 \Psi / dx^2 = - (z_1 F c_1 / \varepsilon \varepsilon_0) \exp(-z_1 w) \quad (5.30)$$

Здесь c_1 - концентрация ионов меньшего размера в растворе, Ψ и w - текущее значение размерного и безразмерного потенциала на расстоянии x от поверхности электрода, z_1 - валентность иона меньшего размера.

Уравнение (30) удобно представить в иной форме

$$(d \Psi / dx) d (d \Psi / dx) = G \exp(-z_1 w) d (-z_1 w) \quad (5.30a)$$

где

$$G = c_1 RT / \varepsilon \varepsilon_0$$

после чего оно легко интегрируется и дает

$$(d \Psi / dx)^2 / 2 = G \exp(-z_1 w) + A \quad (5.31)$$

Здесь A - константа интегрирования, которая может быть выражена равноправным образом или через параметры первой (ближней) плоскости: ее потенциал Ψ_1 (безразмерный потенциал $w_1 = F \Psi_1 / RT$) и напряженность поля E_1 в этой плоскости

$$A = (1/2) E_1^2 - G \exp(-z_1 w_1) \quad (5.32a)$$

$$E_1 = (-d \Psi / dx) \text{ при } x = d_1$$

или через аналогичные параметры второй (дальней) плоскости

$$A = (1/2) E_2^2 - G \exp(-z_1 w_2) \quad (5.32b)$$

Последнее предпочтительнее, так как параметры дальней плоскости (E_2 и w_2) более доступны для расчетов, поскольку она является внутренней границей классического диффузного слоя. Отметим, что E_1 представляет собой напряженность поля на внешней (обращенной к раствору) стороне первой плоскости, а E_2 - на внутренней (обращенной к электроду) стороне второй плоскости. Иначе говоря, это напряженности на внутренних сторонах плоскостей, ограничивающих с обеих сторон слой, доступный только для ионов малого размера. Напомним, что напряженность поля на плоскости изменяется скачком пропорционально сосредоточенному в плоскости заряду (закон Гаусса).

После извлечения квадратного корня и разделения переменных из уравнения (5.31) получим:

$$\pm\sqrt{2}dx = \frac{d\Psi}{\sqrt{G \exp(-z_1 w) + A}} \quad (5.33)$$

Это уравнение имеет два разных решения в зависимости от знака константы A .

При $A > 0$

$$\pm\sqrt{2}(d_2 - d_1) = \frac{-1}{z_1 B \sqrt{A}} \left(\ln \frac{\sqrt{I_1} - \sqrt{A}}{\sqrt{I_1} + \sqrt{A}} - \ln \frac{\sqrt{I_2} - \sqrt{A}}{\sqrt{I_2} + \sqrt{A}} \right) \quad (5.34)$$

При $A < 0$

$$\pm\sqrt{2}(d_2 - d_1) = \frac{-2}{z_1 B \sqrt{-A}} \left(\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{I_2}}{\sqrt{-A}} - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{I_1}}{\sqrt{-A}} \right) \quad (5.35)$$

Здесь

$$I_1 = G \exp(-z_1 w_1) + A, \quad I_2 = G \exp(-z_1 w_2) + A, \quad B = F/RT.$$

Вычисление заряда слоя

$$q_g = z_1 c_1 F \int_{d_1}^{d_2} \exp(-z_1 w) dx$$

возможно после замены dx на $d\Psi$ с помощью уравнения (5.33). Оно дает

$$q_g = \pm \sqrt{2} \varepsilon \varepsilon_0 (\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2}) \quad (5.36)$$

Заряд поверхности q_s (заряд внутренней части ДЭС) равен с обратным знаком полному заряду его внешней части q_e :

$q_s = -q_e$, где $q_e = q_1 + q_2 + q_g + q_v$, где $q_v = \varepsilon \varepsilon_0 E_v$ - заряд диффузного слоя. Он вычисляется через напряженность поля E_v на внешней стороне второй плоскости локализации ионов по известным формулам теории диффузного слоя.

При выбранных значениях концентрации электролита, размеров ионов d_1 , d_2 , уровней их специфичности Φ_1 , Φ_2 и валентностей алгоритм решения упомянутой системы уравнений состоит в следующем:

Задается произвольная величина потенциала второй плоскости Ψ_2 , по ней и уравнениям теории диффузного слоя вычислить напряженность поля E_v на внешней стороне этой плоскости (обращенной к раствору) и заряд диффузного слоя q_v . По уравнениям (5.27) и (5.29) вычисляется степень заполнения Θ_2 той же плоскости ионами большего размера, их заряд $q_2 = Q_m \Theta_2$ и напряженность поля на внутренней стороне этой плоскости $E_2 = E_v - q_2 / \varepsilon \varepsilon_0$. Здесь Q_m - заряд плоскости при ее полном заполнении ионами.

По потенциалу Ψ_2 и напряженности E_2 поля второй плоскости вычисляется константа интегрирования A и функция I_2 , после чего решается одно из уравнений (5.34) или (5.35) относительно функции I_1 в зависимости от знака константы A . По величинам I_1 и A вычисляется безразмерный потенциал w_1 плоскости локализации ионов меньшего размера и по величинам потенциалов w_1 и w_2 - заряд q_g слоя, расположенного между плоскостями локализации ионов разного размера. Специфическая адсорбция и заряд ионов q_1 , локализованных в первой плоскости, вычисляется по величинам Φ_1 и w_1

аналогично заряду второй плоскости q_2 , что позволяет найти суммарный заряд всей внешней части двойного слоя q_e и поверхностный заряд $q_s = -q_e$.

Имея значения зарядов всех частей ДЭС легко вычислить на основе закона Гаусса напряженность поля в промежутке между поверхностью электрода и первой плоскостью локализации ионов: $E_s = E_2 - (q_1 + q_2 + q_g) / \varepsilon \varepsilon_0$, потенциал поверхности $\Psi_s = \Psi_1 + E_s d_1$ и интегральную емкость двойного электрического слоя $C = q_s / \Psi_s$. Очевидно, что сложность вычислительной процедуры делает ее осуществимой только на ЭВМ.

Повторение вычислительной процедуры при различных значениях потенциала второй плоскости Ψ_2 дает серию связанных величин Ψ_s и C , а последующее численное дифференцирование заряда по потенциалу поверхности - зависимость дифференциальной емкости электрода от потенциала, которая обычно и приводится при описании экспериментальных данных. Согласование расчетной и экспериментальной зависимости достигается подбором параметров: размеров и уровней специфичности ионов. Образцы зависимостей такого рода, полученных с помощью описанной вычислительной процедуры, представлены на рисунке 5.9. Параметры задачи подобраны таким образом, чтобы расчетные зависимости возможно точнее совпадали с экспериментальными данными (рис. 5.7), относящимися к емкости ртутного электрода в растворах NaCl. При этом следует иметь в виду, что на рисунке 5.7 на оси абсцисс отложена отрицательная величина потенциала ртутного электрода.

При подборе параметров задачи (размер и сродство ионов к поверхности), обеспечивающих максимальное соответствие расчетных и экспериментальных результатов, выявилась необходимость приписывать пониженные и различные значения диэлектрической проницаемости среды в плотной и диффузной частях ДЭС. Для этого есть достаточно оснований: воздействие на растворитель полей двойного слоя большой напряженности (порядка 10^8 вольт/метр) приближает поляризацию среды к насыщению и соответствующему уменьшению проницаемости. При обычной величине проницаемости растворителя (воды) емкость двойного слоя оказывается примерно на порядок больше фактической. В моделях Штерна, Грэма и Фрумкина проницаемость среды в плотном слое, а так же и размеры ионов, неявным образом включены в значение емкости молекулярного конденсатора.

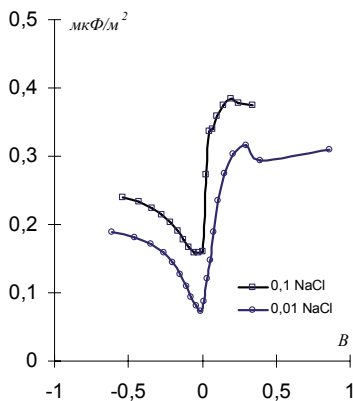


Рис. 5.9

При определенной комбинации параметров ДЭС (размеров катионов и анионов, диэлектрических проницаемостей плотного и диффузного слоя, уровня специфичности) формула (5.35) может дать разрыв зависимости потенциала первой плоскости от потенциала второй плоскости (значение тангенса меняется от (+) до (-) бесконечности). Соответственно хаотично меняется и емкость ДЭС вблизи точки разрыва. Экспериментальным фактом, который может иметь отношение к такому поведению расчетных величин, является наблюдаемое в некоторых случаях чрезвычайно резкое изменение емкости ДЭС при изменении потенциала поверхности (см. рис. 5.7).

Изложенные представления касаются в основном электрохимической стороны теории двойного слоя. Именно в электрохимии потенциал поверхности электрода выступает в качестве независимой переменной [4]. Его значение регулируется соединением электрода с внешним источником разности потенциалов, а емкость служит основной равновесной характеристикой электрохимической системы. В дисперсных системах такой способ регулирования электрического состояния поверхности частиц невозможен. В них электрическое состояние частиц задается концентрацией потенциалопределяющего электролита (далее – ПО электролита и ПО ионов).

В рамках рассмотренной модели ДЭС потенциалопределяющий ион – это ион с достаточно большим уровнем специфического взаимодействия с

поверхностью электрода и локализованный при адсорбции непосредственно на границе раздела фаз ($d=0$). От теории требуется установить зависимость потенциала поверхности от состава раствора, в первую очередь от концентрации ПО электролита и в присутствии, как правило, значительного количества индифферентного (фонового) электролита и растворенной части самой твердой фазы, обеспечивающей присутствие в растворе обоих ПО ионов противоположного знака. Их концентрации связаны между собой произведением растворимости дисперсной фазы.

Алгоритм нахождения связи между концентрацией ПО электролита и потенциалом поверхности следующий: По найденным значениям потенциала поверхности и формулам (5.27) и (5.29) вычисляются значения констант адсорбции ПО ионов, адсорбцию обоих ПО ионов и заряд поверхности $q_s = zF\Delta\Gamma$ при некоторой концентрации ПО электролита. Здесь $\Delta\Gamma$ - разница адсорбций ПО катионов и анионов данной дисперсной фазы. Концентрация ПО электролита при каждом потенциале подбирается такая, при которой заряд поверхности, найденный по адсорбции ПО ионов, совпадает с независимо найденным зарядом всей внешней части ДЭС (разумеется с обратным знаком).

Полученная описанным способом зависимость потенциала поверхности Ψ_s от концентрации ПО электролита c (рис. 5.10, график 1) четко следует логарифмическому закону $u_s = a \ln(c/c_o)$ при достаточно сильном сродстве ПО иона к поверхности электрода (Φ_i порядка $10 RT$ и более). Здесь $u_s = zF\Psi_s/RT$ – безразмерный потенциал ПО иона с валентностью z на поверхности, c_o – концентрация, при которой потенциал равен нулю (точка нулевого заряда поверхности в данном растворе), а коэффициент пропорциональности a близок по величине к RT . Эта зависимость представляет собой ни что иное, как закон Нернста:

$$u_s = RT \ln(c/c_o) \quad (5.37)$$

При снижении сродства Φ_i ПО ионов к поверхности линейность зависимости потенциала от логарифма концентрации нарушается (рис. 5.10, график 2).

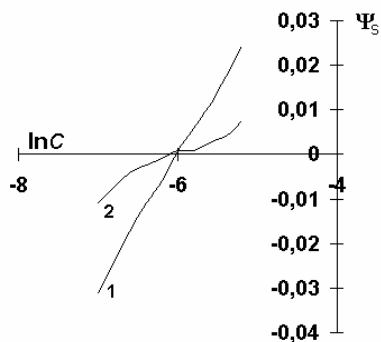


Рис. 5.10

5.5 Электрокинетический и мембранный потенциал

Специфически сорбированные поверхностью потенциалопределяющие ионы являются продолжением кристаллической решетки сорбента и потому должны быть жестко связанными с ней, тогда как внешняя часть ДЭС (противоионы и коионы) находясь в жидкой фазе, могут сохранять свободу движения относительно заряженной поверхности в тангенциальном к ней направлении. В гидродинамическом отношении внешнюю часть ДЭС можно считать слоем заряженной жидкости с объемной плотностью заряда ρ . В таком случае внешнее электрическое поле, направленное по касательной к межфазной поверхности, вызовет движение этого слоя, которое увлечет за собой и всю жидкую фазу, если ее объем не слишком велик по сравнению с объемом заряженного слоя жидкости. Такие условия создаются, например, в тонких капиллярах, внутренняя поверхность которых несет на себе двойной электрический слой.

Пористые материалы представляют собой совокупность капилляров, поэтому диафрагма из такого материала, перегораживающая сосуд с жидкостью на две части, действует в электрическом поле как насос, перекачивающий жидкость из одной части сосуда в другую при подведении к ним разности электрических потенциалов. Движение жидкости через пористый материал под действием внешнего электрического поля называется электроосмосом.

Если дисперсная система представляет собой сравнительно разбавленную взвесь отдельных частиц в большой массе жидкости, по тем же причинам электрическое поле вызовет движение частиц к противоположно заряженному электроду. Движение частиц дисперсной фазы при действии на дисперсную систему внешнего электрического поля называется электрофорезом.

Электрофорез и электроосмос относятся к прямым электрокинетическим явлениям. Это явления, состоящие в смещении фаз дисперсной системы в электрическом поле. Существуют и обратные электрокинетические явления – возникновение разности потенциалов при взаимном смещении фаз дисперсной системы, вызванном механическим воздействием на нее. В частности, если принудительно продавливать жидкость через пористую перегородку, то это приведет к появлению разности потенциалов между входом и выходом потока жидкости в перегородку, т.е. в направлении ее течения. Возникающая при этом разность потенциалов называется потенциалом течения. Причиной является перенос заряда внешней части ДЭС потоком жидкости. Очевидно, что при положительном заряде поверхности на выходе из перегородки будет скапливаться избыточный отрицательный заряд и соответственно появится отрицательный потенциал относительно входа в перегородку. При оседании частиц взвеси встречный поток жидкой среды, омывающий поверхность частиц, “смывает” с поверхности внешнюю часть двойного слоя, которая, следовательно, отстает от оседающих частиц. Иначе говоря, происходит поляризация частиц и всей дисперсной системы гидродинамическими силами, при которой в направлении оседания частиц (в осадке) накапливается преимущественно заряд того знака, который находится на поверхности частиц, а верхние слои взвеси и освободившаяся от частиц дисперсионная среда обогащаются противоионами. Соответственно такому перераспределению зарядов возникает разность потенциалов в направлении оседания частиц. Она называется потенциалом оседания (потенциалом Дорна). Примечательно, что и после завершения процесса оседания разность потенциалов между осадком и надосадочной средой сохраняется, по крайней мере, частично. Эта остаточная разность потенциалов получила название суспензионного или золь-концентрационного эффекта. По механизму возникновения он отличается от эффекта Дорна и может быть объяснен “стесненностью” частиц в осадке - выдавливанием противоионов двойного слоя из осадка, поскольку здесь расстояние между частицами меньше

чем толщина двойных слоев на поверхности частиц. Однако оба эффекта обязаны действию на частицы одной и той же силы - силы тяжести, поэтому они связаны не только общим происхождением, но, возможно, и численными значениями эффектов. Иную природу имеет разность потенциалов между растворами двух электролитов, разделенных перегородкой, непроницаемой для одного из ионов, или между набухшим полимером (гелем) и той средой, в которой он набухает (потенциал Доннана). Этот потенциал сохраняется и тогда, когда полимерная сетка сильно разрежена, т.е. исключена стесненность двойных слоев, ответственная, по крайней мере частично, за суспензионный эффект. Вместе с тем есть основания считать, что суспензионный и доннановский эффект это одно и то же, а различие состоит в способах его экспериментального осуществления. Для того, что бы обсуждение этой проблемы приобрело доказательный характер, следует рассмотреть количественную сторону упомянутых выше эффектов.

Классический вариант количественного описания электрокинетических явлений предполагает наличие в двойном слое плоскости скольжения, расположенной на некотором расстоянии $x=d$ от заряженной поверхности. Эта плоскость якобы отделяет подвижную часть жидкой фазы от ее неподвижной части, связанной с заряженной поверхностью твердого вещества (рис. 5.11). Если радиус капилляра a будет достаточно большим по сравнению с толщиной ДЭС ($aa \gg 1$), то поверхность капилляра можно считать плоской, т.е. использовать одномерное уравнение Пуассона $d^2 \Psi / dx^2 = -\rho / \epsilon \epsilon_0$. Согласно уравнениям гидродинамики (Навье-Стокса) при стационарном течении объемная (в данном случае электрическая) сила $E\rho dv$, действующая на произвольный элемент среды объемом dv , скомпенсирована силами трения τ , действующими на поверхности, ограничивающие этот элемента объема. В случае плоского слоя бесконечно малой толщины dx с единичной площадью больших граней (рис. 5.11) $dv=dx$ и уравнение Навье-Стокса сводится к равенству $d\tau + \rho E dx = 0$, где $d\tau$ - разность сил трения на "правой" (по рисунку) и "левой" стороне слоя dx . Имея ввиду, что ρdx есть заряд dq слоя dx можно записать

$$d\tau = - E dq \quad (5.38)$$

или, после интегрирования

$$\tau(x) = -Eq(x) \quad (5.39)$$

Здесь $\tau(x)$ - сила трения (вязкое напряжение) в некоторой плоскости, отстоящей на расстоянии x от поверхности твердой фазы, $q(x)$ - заряд всей наружной части ДЭС, расположенной правее (по рис.5.11) этой плоскости. Константа интегрирования равна нулю, так как за пределами ДЭС заряд равен нулю и вязкие напряжения в среде так же отсутствуют из-за отсутствия градиента скорости течения среды du/dx .

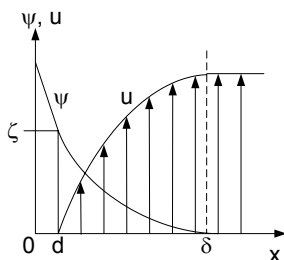


Рис. 5.11

С помощью закона внутреннего трения Ньютона $\tau = \eta du/dx$, где η - вязкость жидкости, левую часть уравнения (5.39) можно выразить через градиент скорости течения жидкой фазы du/dx . В свою очередь заряд $q(x)$ можно получить, интегрируя величину ρdx , где, в соответствии с уравнением Пуассона, $\rho = -\epsilon\epsilon_0 d^2 \Psi/dx^2$. Это дает $q(x) = \epsilon\epsilon_0 d\Psi/dx$ и

$$\eta du/dx = -\epsilon\epsilon_0 E d\Psi/dx$$

или

$$du = -(\epsilon\epsilon_0 E/\eta) d\Psi \quad (5.40)$$

Если вязкость η и проницаемость ϵ не зависят от потенциала Ψ или скорости течения u (или от координаты x), то последнее уравнение интегрируется

элементарно. В системе координат, связанных с поверхностью твердой фазы, на плоскости скольжения ($x=d$) скорость движения жидкости относительно твердой фазы будет равна нулю ($u=0$), а на бесконечном удалении от нее скорость u равна искомой величине скорости движения жидкой фазы относительно твердой. Потенциал же на плоскости скольжения равен электрокинетическому ($\Psi_d = \zeta$), а на бесконечности - нулю ($\Psi=0$) не зависимо от того, с какой фазой - твердой или жидкой связана система координат. Интегрируя (5.40) в указанных пределах, получим

$$u = (\varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \eta) E \quad (5.41)$$

В указанной системе координат найденная скорость есть линейная скорость электроосмотического течения среды. Эта же величина, но с обратным знаком равна скорости электрофоретического движения частиц в поле того же знака. Математическая сторона вывода формулы (5.41) при форезе будет отличаться тем, что при этом искомая скорость u - это скорость в плоскости скольжения ($x=d$), а на бесконечности она равна нулю.

При электроосмосе вместо линейной скорости движения жидкости обычно измеряется объемная скорость ее течения $v = Su$ через пористую перегородку (диафрагму), где S - суммарное сечение пор. Вместо напряженности поля E в этом случае задается (или измеряется) ток J через перегородку. Величина тока $J = jS$ определяется сечением пор S и плотностью тока j в жидкой фазе пористого тела, которая с помощью закона Ома $j = \lambda_p E$, вычисляется через удельную электропроводность жидкости в поровом пространстве λ_p и напряженность поля в нем E . Выполнив указанные замены, вместо (5.41) получим:

$$v = (\varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \eta) J / \lambda_p. \quad (5.42)$$

Благодаря наличию на стенках пор двойного слоя концентрация электролита и, соответственно, электропроводность λ_p порового пространства повышена по

сравнению с электропроводностью раствора λ . Кратность повышения $\alpha = \lambda_p / \lambda$ обычно определяется экспериментально. Она составляет несколько единиц, растет при уменьшении радиуса пор или увеличении толщины ДЭС и называется коэффициентом эффективности диафрагмы. Заменяв λ_p в формуле для объемной скорости электроосмоса равной ей величиной $\alpha\lambda$, получим:

$$v = (\varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \eta) J / \alpha \lambda \quad (5.43)$$

Введение в теорию электрокинетических явлений понятия о плоскости скопления и о потенциале на этой плоскости связано с тем, что экспериментально определяемая из скорости электрофореза, электроосмоса или других явлений величина потенциала частиц оказывается меньше (по модулю), чем потенциал поверхности, а иногда отличается от него и по знаку. В действительности для этого совсем не обязательно наличие гидродинамически неподвижной части ДЭС возле заряженной поверхности - достаточно некоторого понижения подвижности ионов вблизи поверхности, или эквивалентного ему увеличения вязкости среды возле поверхности, или снижения диэлектрической проницаемости вблизи твердой поверхности, например, в результате адсорбции неполярных примесей, ориентации молекул воды в сильном поле двойного слоя и т.д. Понижение подвижности противоионов может быть вызвано и дискретностью поверхностного заряда.

В концентрированных суспензиях и других дисперсных системах взаимное смещение фаз не всегда можно классифицировать как электрофорез или электроосмос. Может возникнуть движение обеих фаз относительно стенок сосуда (точнее относительно электродов, подводящих электрическое напряжение). Вычисляемая по формуле (5.41) величина u является в этом случае суммой абсолютных величин линейных скоростей фореза и осмоса.

В отсутствие равновесия в термодинамической системе протекают различные процессы, интенсивность которых характеризуется плотностями потоков экстенсивных величин j_{ik} (потоков массы, теплоты, заряда, энтропии). Плотность потока — это количество вещества, заряда и т.д., переносимое за единицу времени через единицу площади в нормальном к ней направлении. Это может быть линейная скорость электроосмоса u , плотность электрического тока j

и т.д. При небольшом отклонении от равновесия поток любой величины пропорционален всем действующим в системе движущим силам (градиентам интенсивных параметров или обобщенных сил X_k) - градиенту давления, концентрации, температуры, электрического потенциала и т.д.: $j_i = \sum a_{ik} X_k$. Величины a_{ik} этого уравнения называются феноменологическими кинетическими коэффициентами. Знак суммирования \sum без указания его пределов означает, что оно проводится по величинам с повторяющимся индексом (k) , т.е. по всем обобщенным силам.

В дисперсных системах имеют место потоки массы j_m (жидкости, частиц) и заряда j_q (тока) под действием механической ($X_1 = -dP/dx$) и электрической ($X_2 = -dU/dx$) сил:

$$j_m = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 \quad (5.44)$$

$$j_q = a_{21}X_1 + a_{22}X_2$$

Части этих потоков $j_{11} = a_{11}X_1$, $j_2 = a_{22}X_2$, пропорциональные сопряженным силам, называются прямыми эффектами, а коэффициенты a_{11} , a_{22} при этих силах - прямыми коэффициентами. Например, если $X_1 = -dP/dx$ - градиент давления в капиллярах, то согласно формуле Пуазейля $v = \pi a^4 P / 8 \eta L$, т.е. коэффициент a_{11} равен $a^2 / 8 \eta$, так как линейная скорость течения $u = v / \pi a^2$, а $-dP/dx = P/L$.

Коэффициент при градиенте электрического потенциала, т.е. при напряженности поля

$E = -(dU/dx) = U/L$ - это электропроводность λ внутрипоровой жидкости, а их произведение представляет собой плотность электрического тока в поровом пространстве.

Другие слагаемые потоков: $j_{12} = a_{12}X_2$ и $j_{21} = a_{21}X_1$ называются перекрестными эффектами, а коэффициенты при силах - перекрестными коэффициентами. Все электрокинетические явления относятся к перекрестным эффектам, причем коэффициент $a_{12} = \epsilon \epsilon_0 \zeta / \eta$, связывающий поток жидкости с градиентом внешнего электрического потенциала уже известен из формулы (5.41) для линейной скорости электроосмоса, поэтому вместо (5.44) можно

написать

$$\begin{aligned} j_m &= -(a^2/8\eta) dP/dx + (\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta)E \\ j_q &= -a_{21}dP/dx + \lambda E \end{aligned} \quad (5.45)$$

Важное свойство перекрестных коэффициентов (a_{12} и a_{21}) заключается в том, что они попарно равны между собой (теорема взаимности Онзагера) т.е. в данном случае

$$a_{21} = \varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta \text{ и тогда } j_q = -\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta dP/dx + \lambda E.$$

Если измерительную ячейку электрически замкнуть, т.е. электроды на входной и выходной сторонах пористой перегородки или в верхней и нижней частях сосуда с оседающей суспензией соединить цепью с нулевым сопротивлением, то тогда напряженность поля между электродами $E=0$ и приведенное выше соотношение даст величину тока короткого замыкания в цепи:

$$j_q = -(\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta)dP/dx \quad (5.46)$$

Если эта цепь разорвана (режим измерения потенциала протекания или оседания), то $j_q=0$ и то же соотношение даст напряженность поля между электродами:

$$E = (\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta\lambda)dP/dx \quad (5.47)$$

Формулы (5.46) и (5.47) в большей мере приспособлены для вычисления напряженности поля или потенциала протекания $U=EL$, где L - протяженность пористой перегородки в направлении течения жидкости. В случае оседания частиц ту часть градиента давления, которая вызывает оседание частиц удобнее выразить через их концентрацию и плотность дисперсной фазы: $dP/dx = \Delta\rho g\varphi$. Здесь $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ - разность плотностей дисперсной фазы ρ и дисперсионной среды ρ_0 , φ - объемная доля дисперсной фазы в суспензии. Соответственно этому напряженность поля внутри оседающего столба взвеси

$$E = (\varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \eta \lambda) \Delta \rho g \varphi \quad (5.48)$$

А разность потенциалов $U_D = EL$ между образовавшимся на дне сосуда осадком и надосадочной жидкостью будет пропорциональна высоте L столба еще не осевшей части взвеси

$$U_D = (\varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \eta \lambda) \Delta \rho g \varphi L \quad (5.49)$$

В процессе оседания на дно сосуда высота L , а с ней и величина потенциала Дорна будет уменьшаться до нуля. Однако, как было отмечено выше, взамен его возникает равновесная разность потенциалов осадка и надосадочной среды - суспензионная разность потенциалов.

Электрокинетический потенциал ζ не является каким-либо новым независимым параметром, характеризующим ДЭС. В рамках теории Гуи-Чепмена или Штерна он однозначно определяется двумя основными параметрами ДЭС (α, Ψ_s), если заранее определен смысл ζ -потенциала. Например, если считать, что это потенциал на определенном расстоянии d от заряженной поверхности, то его величина элементарно вычисляется с помощью той или иной зависимости потенциала от расстояния.

Преимущество ζ -потенциала перед другими параметрами ДЭС в том, что он доступен измерению с помощью электрокинетических явлений. Это дает возможность воспользоваться обширными экспериментальными данными о зависимости электрокинетического потенциала ζ от концентрации электролита c для проверки теории, предсказывающей соответствующую зависимость потенциала от расстояния. Типичные зависимости электрокинетического потенциала от концентрации электролита представлены на рисунке 5.12.

В подавляющем числе случаев подобного рода данные не используются для количественного сопоставления с той или иной теорией двойного слоя. Дело, очевидно, в невозможности однозначного толкования физического смысла электрокинетического потенциала. В то же время его зависимость от концентрации одного из компонентов раствора при постоянстве других условий

позволяет получать ценную информацию качественного характера о влиянии исследуемого компонента на параметры ДЭС, о характере взаимодействия этого компонента с поверхностью, в частности о роли специфических адсорбционных сил.

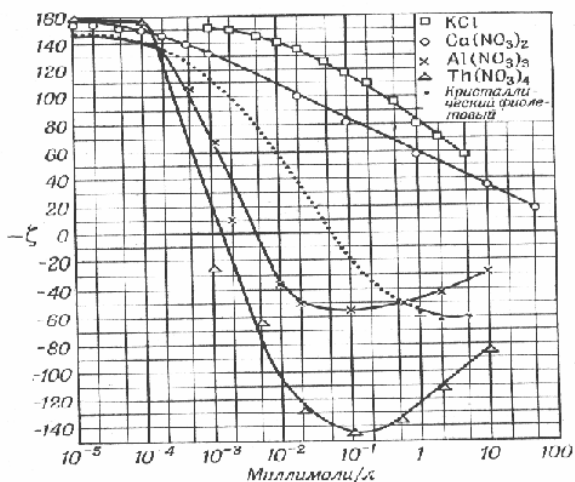


Рис. 5.12

Теория упомянутого выше эффекта Доннана основана, как это обычно подчеркивается при ее изложении [1], на представлении об идеальности растворов электролитов. Поэтому далее в двухфазной системе фаза 1 представлена гелем – набухшим, слабо диссоциированным, ионогенным полимером типа КП (или коллоидным раствором), а фаза 2 разбавленным раствором обычного электролита КА, где К – общий для электролита и геля катион, А – анион и П – полианион (или коллоидная частица с отрицательным зарядом). Разбавленность здесь предусмотрена как средство достижения идеальности раствора. Содержательная сторона понятия "идеальности" в данном случае означает, что ионные атмосферы полиэлектролитных ионов (или заряженных коллоидных частиц) не перекрываются и тем самым исключается оговоренная ранее часть суспензионного эффекта, связанная со стесненностью частиц (полиионов). Для простоты примем так же, что фазы 1 и 2 имеют одинаковый объем. Фазы геля и раствора электролита приведены в

непосредственный контакт, а фазы коллоидного раствора и электролита - через перегородку, непроницаемую только для коллоидных частиц.

В качестве основного параметра, описывающего состояние двухфазной системы выберем концентрацию Π ионогенных групп в геле (в эквивалентах) и концентрацию A_1 коиона А в геле. (Коион это ион одноименный по знаку с полимерными ионами Π или коллоидными частицами). В исходном состоянии – когда два разных раствора еще только приведены в соприкосновение его концентрация $A_1=0$, а концентрация A_2 в фазе 2 равна исходной концентрации c_0 электролита КА в этой фазе. Концентрация полииона остается неизменной и отличной от нуля только в фазе 1.

После приведения двух фаз в контакт начинается диффузия коиона А из фазы 2 в фазу 1, где он первоначально отсутствовал. При этом появляется разность потенциалов, обусловленная переходом из одной фазы в другую только ионов одного знака. Разумеется, что это влечет за собой и переход противоионов К в том же направлении и в том же количестве, так что обе фазы остаются электронейтральными. Это обстоятельство дает возможность связать ионные составы фаз уравнениями их электронейтральности:

$$K_2=A_2, \quad K_1=\Pi+A_1 \quad (5.50)$$

Здесь K_1 и K_2 - концентрации общего иона К в первой и второй фазе соответственно. К ним следует добавить и уравнение материального баланса по коиону. При равенстве объемов фаз

$$c_0 = A_1 + A_2 \quad (5.51)$$

В состоянии равновесия различие концентраций ионов в двух фазах достигается за счет дополнительного – электростатического слагаемого $z_i F \Psi_f$ их химического потенциала, где z_i – валентность ионов i -того типа и Ψ_f – разность электрических потенциалов фаз. Электрические потенциалы удобно отсчитывать от потенциала фазы 2, который, следовательно, принимается равным нулю. Из равенства химических потенциалов ионов в соседних фазах (при $z_i=1$) получим:

$$\begin{aligned} \Psi_f F + RT \ln(K_1/K_2) &= 0 \quad \text{для противоионов и} \\ -\Psi_f F + RT \ln(A_1/A_2) &= 0 \quad \text{для коионов} \end{aligned} \quad (5.52)$$

Сложив эти выражения, находим, что $\ln(K_1 A_1 / K_2 A_2) = 0$ или

$$K_1 A_1 = K_2 A_2 \quad (5.53)$$

что после подстановок (5.50) и (5.51) дает

$$A_1 (I + A_1) = (c_0 - A_1)^2$$

Решая это уравнение относительно A_1 , находим

$$A_1 = c_0^2 / (2c_0 + I) \quad (5.54)$$

После чего не составляет труда вычисление концентраций других ионов в обеих фазах. Следует обратить внимание на то, что A_1 отнюдь не малая величина. Грубо говоря, из фазы 2 в фазу 1 переходит почти половина электролита (точно половина при $I=0$, что само собой разумеется). То же самое относится к противоionsу.

Отображаемая уравнениями (5.50) и (5.51) электронейтральность фаз и баланс по коиону не вполне соблюдаются. На самом деле из фазы 2 в фазу 1 коионов переходит несколько больше, а противоионов несколько меньше, чем это следует из приведенных уравнений. Именно поэтому возникает разность потенциалов фаз 1 и 2. Указанные "излишки" (избытки) коионов в фазе 1 и противоионов в фазе 2 конечно же сосредоточены возле разделяющей фазы перегородки, образуя тонкий двойной слой. Формулы (5.50)-(5.54) относятся только к объемным фазам системы. Они конечно электронейтральны и сбалансированы по количеству ионов. В отличие от традиционного ДЭС этот двойной слой размыт в обеих фазах. Толщина ДЭС в каждой из фаз определяется обычным образом концентрацией электролита в соответствующей фазе. Как уже отмечалось, эти концентрации, а следовательно и толщины, близки по величине, так что полная разность потенциалов фаз 1 и 2 складывается из двух примерно равных частей, принадлежащих каждой фазе. Что касается величины потенциала Доннана Ψ_f , то при $z=1$ она стандартно связана с концентрациями общих ионов

в фазах 1 и 2 соотношениями (5.52). Заменяв в них концентрации ионов концентрациями электролита в фазе раствора и ионогенных звеньев в фазе геля с помощью формул (5.51) и (5.54), получим $\Psi_f = -(RT/F)\ln(1+\Pi/c_o)$. Здесь c_o - начальная концентрация коиона в растворе 2. Его равновесная концентрация, при равенстве объемов фаз в два раза меньше, так что, если далее оперировать равновесной концентрацией c , то вместо c_o нужно подставить $2c$ и тогда

$$\Psi_f = -(RT/F)\ln(1+\Pi/2c) \quad (5.55)$$

При малых величинах $\Pi/2c$

$$\Psi_f = -\Pi RT/2cF \quad (5.56)$$

где c - равновесная концентрация электролита в фазе раствора.

Экспериментальные данные часто расходятся с результатами, следующими из теории Доннана. По данным Кларенбека концентрация коиона в фазе 1 примерно в три раза превышает рассчитанную по формуле типа (5.54), если эквивалентная концентрация Π полимера становится больше чем концентрация электролита в фазе 2. Кларенбек разработал альтернативную теорию эффекта, суть которой сводится к описанному выше "стеснительному" механизму суспензионного эффекта. Результаты, рассчитанные на этой основе, и экспериментальные данные практически совпадают.

Теория Кларенбека [1] интересна как пример учета неидеальности системы полимер-электролит (или золь-электролит). Причины неидеальности (взаимодействие двойных слоев) и способ вычисления обусловленных ею эффектов получили здесь физическое толкование. Такой подход к решению проблемы неидеальности более продуктивен, чем ее формальный учет с помощью коэффициентов активности. Метод активностей зачастую маскирует непонимание природы тех или иных явлений и закономерностей. В свете изложенного доннановский и суспензионный эффекты можно считать эквивалентными, если тот и другой представлять как сумму его идеальной и неидеальной составляющих. Это обстоятельство и имелось в виду выше, когда отмечалось, что, по крайней мере, часть суспензионного эффекта обусловлена

стесненностью частиц в осадке (или в достаточно концентрированной дисперсной или полимерной системе).

При произвольном соотношении объемов фаз геля V_1 и раствора V_2 в системе уравнений (5.50)-(5.53) изменится только уравнение материального баланса (5.51)

$$c_0 V_2 = A_1 V_1 + A_2 V_2 \quad (5.57)$$

и выражения для концентрации ионов в фазе раствора $A_2 = c_0 - r A_1$ и $K_2 = c_0 - r A_1$, где $r = V_1/V_2$. Их подстановка в уравнение равновесия (5.53) приводит к алгебраическому уравнению

$$A_1^2(1 - r^2) + (2rc_0 + \Pi)A_1 - c_0^2 = 0 \quad (5.58)$$

При $r \neq 1$ оно дает

$$A_1 = - (2rc_0 + \Pi)/2(1 - r^2) + \{ [(2rc_0 + \Pi)/2(1 - r^2)]^2 + c_0^2/(1 - r^2) \}^{1/2} \quad (5.59)$$

Вариант произвольного соотношения объемов геля и раствора представляет интерес для практики применения мембран и для теории двойного слоя и устойчивости дисперсных систем. Одно из направлений усовершенствования теории основано на предположении, что реальная граница раздела фаз, являющаяся носителем поверхностного заряда и потенциала, на самом деле не является гладкой. Не существует разумных аргументов в пользу того, что бы в одних случаях учитывать существование поверхностного слоя вместо математической плоскости раздела фаз, а в других – игнорировать его. Поверхностный заряд в общем случае распределен с тонким слое ионогенного геля на поверхности твердой фазы, а не сосредоточен в одной математической плоскости.

Если гелеобразная фаза присутствует в виде тонкой пленки на поверхности частиц дисперсной фазы, находящихся в растворе электролита, то тогда, очевидно, $r \rightarrow 0$, и

$$A_1 = - \Pi/2 + \{ \Pi^2/4 + c_0^2 \}^{1/2} \quad (5.60)$$

При этом, однако, существенное значение имеет соотношение между толщиной пленки g и толщиной δ двойного электрического слоя в ней. Соотношение (5.60) имеет смысл только для толстых пленок ($g \gg \delta$). В любом случае полезно выяснить закон, по которому изменяется потенциал в окрестности границы соприкосновения геля и раствора электролита. Его нахождение, как и в предыдущих случаях, требует решения уравнения Пуассона-Больцмана, но уже для фазы геля, где концентрация Π ионогенных групп в слое геля не зависит от величины потенциала:

$$(d^2 \Psi/dx^2) = [\Pi F + 2c F \operatorname{sh}(F\Psi/RT)] / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (5.61)$$

Здесь c - равновесная концентрация 1-1 валентного электролита в растворе. Координата x направлена из фазы геля в фазу раствора по нормали к границе фаз, от этой границы ведется отсчет расстояния x , т.е. в фазе геля $x < 0$.

Выражение в квадратных скобках есть объемная плотность заряда в геле с обратным знаком. В толстом слое геля, вдали от границы фаз она равна нулю, откуда сразу находим разность потенциалов Ψ_f фаз геля и раствора

$$\Psi_f = - (RT/F) \operatorname{Arsh}(\Pi/2c) \quad (5.62)$$

который при $\Pi/2c < 1$ естественно совпадает с полученным ранее результатом (5.56).

Тонкая пленка геля ($g < \delta$), ограниченная с одной стороны диэлектрической подложкой (темная полоса на рис. 5.13), а с другой – раствором электролита, не является электронейтральной. При отмеченных выше условиях она имеет распределенный отрицательный заряд и по отношению к прилегающему раствору электролита играет роль внутренней части двойного электрического слоя. Заряд пленки компенсируется противоположным зарядом внешней части ДЭС – диффузным слоем в фазе раствора, занимающей на рис. 5.13 все пространство при $x > 0$. Отсюда, согласно теореме Остроградского-

Гаусса, следует, что напряженность поля на границе подложки и пленки равна нулю, т.е. при $x=-g$ $d\Psi/dx=0$. Потенциал при этом имеет некоторое наибольшее по абсолютной величине значение Ψ_g . При $x=0$ потенциал равен некоторой величине Ψ_o , а значение производной $(d\Psi/dx)_o$ со стороны геля и со стороны раствора одинаково и при малом потенциале равно $-\alpha\Psi_o$.

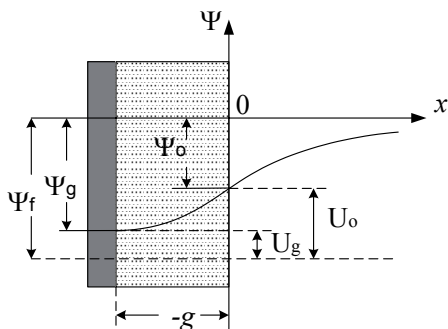


Рис. 5.13

При малой величине потенциала $\text{sh}(F\Psi/RT) = F\Psi/RT$, что упрощает уравнение (5.61) и приводит его к виду

$$(d^2\Psi/dx^2) = \alpha^2(\Psi - \Psi_f) \quad (5.63)$$

Здесь учтено, что, $2cF^2/\epsilon\epsilon_0RT = \alpha^2$ и, согласно (5.56), $PIRT/2cF = -\Psi_f$. После интегрирования этого уравнения получаем $(d\Psi/dx)^2 = \alpha^2(\Psi - \Psi_f)^2 + C_1$. Используя упомянутые выше условия на границе с подложкой находим постоянную интегрирования $C_1 = -\alpha^2(\Psi_g - \Psi_f)^2$ и законченную форму дифференциального уравнения

$$(d\Psi/dx) = \pm \alpha [(\Psi - \Psi_f)^2 - (\Psi_g - \Psi_f)^2]^{1/2} \quad (5.64)$$

Всилу проницаемости границы гель/раствор для ионов на ней не может возникнуть плотная часть двойного слоя, и потому в фазе раствора

распределение потенциала полностью описывается классической теорией Гуи-Чепмена. Распределение потенциала в слое геля получим после интегрирования уравнения (5.64) и некоторых преобразований:

$$U + (U^2 - U_g^2)^{1/2} = H \exp(\alpha x) \quad (5.65)$$

Где $U = \Psi - \Psi_f$, $U_g = \Psi_g - \Psi_f$, $U_0 = \Psi_0 - \Psi_f$ - потенциалы отсчитываемые от потенциала фазы геля Ψ_f (см. рис. 5.13) и $H = U_0 + (U_0^2 - U_g^2)^{1/2}$.

Уравнение (5.65) правильно передает характер зависимости потенциала Ψ от расстояния x в слое геля произвольной толщины g при любом значении характерных потенциалов, которые, однако, должны удовлетворять условию $|\Psi_f| > |\Psi_g| > |\Psi_0|$. На самом деле только одна пара согласованных значений Ψ_g и Ψ_0 дает распределение, соответствующее электронейтральности двойного слоя. Из равенства напряженностей поля на левой и правой стороне границы гел/раствор и уравнения (5.64) находим

$$\Psi_0 = \Psi_g [1 - (\Psi_g / \Psi_f) / 2] \quad (5.66)$$

а из условия, что при $x = -g$ (g – толщина слоя геля) $U = U_g$ и уравнения (5.65) находим

$$U_0 = U_g \operatorname{ch}(\alpha g) \quad (5.67)$$

Решив систему уравнений (5.66) и (5.67), получим

$$\Psi_g = \Psi_f \{ [\operatorname{ch}^2(\alpha g) - 1]^{1/2} - \operatorname{ch}(\alpha g) + 1 \} \quad (5.68)$$

Согласно этому уравнению потенциал Ψ_g нейтральной подложки с тонким слоем геля на ней увеличивается с увеличением относительной толщины αg слоя геля, асимптотически приближаясь к разности потенциалов Ψ_f массивных фаз геля и раствора (рис. 5.14). Потенциал Ψ_0 границы гел/раствор составляет при этом некоторую долю от потенциала подложки, которая уменьшается до $(1/2)\Psi_g$ при

большой толщине пленки, но в итоге растет от нуля до $(1/2)\Psi_f$. В электрокинетических экспериментах величина Ψ_0 является аналогом электрокинетического потенциала.

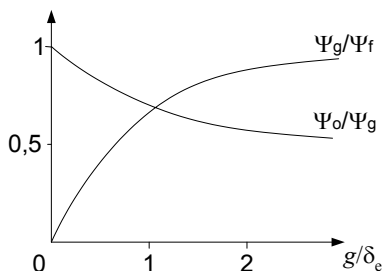


Рис. 5.14

Экспериментальные данные (см. рис. 5.12) в большей мере согласуются с концепцией гель-слоя, чем с классической теорией ДЭС. В частности, первые порции электролита могут вызывать увеличение электрокинетического потенциала (Ψ_0), что невозможно объяснить вне этой концепции. Возможность последующего прогрессивного уменьшения этого потенциала с увеличением концентрации электролита c заложена в формуле (5.62).

Электрокинетические и мембранные явления важны для теории дисперсных систем и для практики. Электрокинетический потенциал является одним из немногих параметров двойного электрического слоя, доступных прямому измерению. То, что не все экспериментальные факты согласуются с теорией ДЭС, стимулирует ее совершенствование. Например, электрокинетический потенциал должен монотонно уменьшаться при увеличении концентрации индифферентного электролита, однако в некоторых случаях он сначала увеличивается, а затем уменьшается [1]. Электрокинетические явления имеют разнообразные практические применения: электрофорез - для создания тонких слоев произвольного состава на проводящих подложках, для разделения смеси белков на отдельные компоненты, для введения лекарственных препаратов через кожу пациента; электроосмос - для прецизионного дозирования жидкостей

и создания микроманипуляторов; потенциалы оседания (движения) и протекания - как сигналы разнообразных датчиков.

Мембранные потенциалы и соответствующие им концентрационные перепады являются физико-химической основой функционирования разнообразных специализированных клеток живых организмов, в частности, нервных. Они же управляют работой промышленных мембранных опреснителей воды и работой миниатюрных ионоселективных электродов, избирательно реагирующих только на ионы заданного типа.

5.6 Решение типовых задач [5]

5.6.1 Обосновать состав раствора, обеспечивающего заданную величину потенциала поверхности определенного вещества. Температура раствора 293 °К.

При решении такого рода задач в рамках классической теории диффузного двойного слоя предполагается известной растворимость дисперсной фазы C_s и его точка нулевого заряда C_o в растворе выбранного потенциалопределяющего электролита. Последняя, если и известна, то обычно относительно концентрации катиона вещества твердой фазы или относительно водородных ионов, если речь идет о двойном слое на частицах оксидов, гидроксидов или элементарных веществ. Таким образом, задание химической природы дисперсной фазы практически однозначно определяет выбор ПО электролита, а так же индифферентного электролита, присутствие которого по многим соображениям желательно.

Например, пусть задано вещество дисперсной фазы $AgCl$, потенциал поверхности $\Psi_s = -35$ мВ, ТНЗ $C_o = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л $AgNO_3$, растворимость $C_s = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Не возникает проблем с выбором вида и концентрации индифферентного электролита. Однако, в данном случае выбор сильно ограничен, поскольку любые анионы, кроме NO_3^- являются потенциалопределяющими по отношению к $AgCl$, так что остается KNO_3 . Что касается его концентрации c , то индифферентный электролит имеет смысл вводить только в концентрациях, существенно больших концентрации ПО электролита ($AgNO_3$ или KCl). Последняя по порядку величины близка к растворимости дисперсной фазы, так что в качестве минимально приемлемой концентрации индифферентного электролита можно принять $c = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Совместимой с системой СИ химической единицей количества вещества является киломоль. Соответственно, концентрация должна выражаться в кмоль/м³, которая совпадает с используемой далее концентрацией в молях на литр (моль/л), однако физические константы, фигурирующие в этой и других задачах должны быть отнесены к киломолю и килоэквиваленту (кэкв) вещества: Число Фарадея $F=9,65 \cdot 10^7$ Кл/кэкв, газовая постоянная $R=8310$ Дж/кмоль.

В общем случае необходимо предусматривать наличие в растворе обоих ПО ионов данной дисперсной фазы: Ag^+ и Cl^- с неопределенной пока концентрацией. ТНЗ в данном случае это концентрация ионов Ag^+ , при которой поверхность будет незаряжена.

Первый шаг в решении задачи это вычисление безразмерной энергии $u=z\varphi$ одного моля ионов серебра на поверхности, совпадающей с безразмерным потенциалом $w = F\varphi/RT$ в силу равенства 1 его валентности z $w=-9,65 \cdot 10^7 \cdot 0,035/8310 \cdot 293 = -1,387$ и соответствующей концентрации $[Ag^+]$ по формуле Нернста (5.37): $c^+ = c^0 + \exp(w) = 1,2 \cdot 10^{-5} \exp(-1,387) = 3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Произведение растворимости $[Ag^+][Cl^-]$ дисперсной фазы в данном случае равно $c_s^2 = 3,96 \cdot 10^{-11}$ (моль/л)², откуда концентрация ПО аниона $c^- = [Ag^+][Cl^-] / c^+ = 1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Из сравнения концентраций обоих потенциалопределяющих ионов с концентрацией c_s собственного насыщенного раствора $AgCl$ следует, что для придания частицам $AgCl$ заданного потенциала поверхности необходимо вводить в раствор ионы хлора в виде хорошо растворимой соли - KCl до достижения расчетной концентрации Cl^- . Кроме того, в растворе должен присутствовать индифферентный электролит – выбранной концентрации. Таким образом, условиям задачи отвечает раствор следующего состава:

$$[KCl] = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, [KNO_3] = c^- = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

5.6.2 По формулам теории диффузного слоя вычислить заряд поверхности и степень ее заполнения потенциалопределяющими ионами при условиях, принятых в задаче 5.6.1.

При известном потенциале поверхности ее заряд однозначно выражается через емкость ДЭС (5.17) $C = \epsilon \epsilon_0 \varphi [sh(u_s/2)/(u_s/2)]$. Параметр Дебая может быть вычислен по упрощенной формуле (5.9):

$$\alpha = zF(2c/\varepsilon\varepsilon_0RT)^{1/2} = 9,65 \cdot 10^7 (2 \cdot 2,13 \cdot 10^{-4}/81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8310,293)^{1/2} = 4,77 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

так как ионная сила раствора I (5.7a) в данном случае равна $c = 2 \cdot 10^{-4} + 1,32 \cdot 10^{-5} = 2,13 \cdot 10^{-4}$ моль/л - сумме концентраций индифферентного и ПО электролитов при валентности всех ионов $z=1$. При безразмерном потенциале поверхности $u_s = -1,387$ (см. предыдущую задачу) $\text{sh}(u_s/2)/(u_s/2) = -0,75/0,69 = 1,08$

и тогда емкость ДЭС

$$C = 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 4,77 \cdot 10^7 \cdot 1,08 = 0,037 \text{ Ф/м}^2 \text{ (фарады/м}^2\text{)},$$

А заряд поверхности

$$q_s = C\Psi_s = 0,037 \cdot (-0,035) = -0,0013 \text{ Кл/м}^2 \text{ (кулон/м}^2\text{)}.$$

Этот заряд является алгебраической суммой зарядов адсорбированных на поверхности ПО катионов (Ag^+) и анионов (Cl^-), т.е. избыточным зарядом анионов хлора. Эквивалентные части сорбированных катионов и анионов взаимно нейтрализованы, возможно в результате их соединения в нейтральные молекулы и соответствующего увеличения массы дисперсной фазы. Таким образом, степень заполнения Θ поверхности ПО ионами (доля занятых ими узлов кристаллической решетки или заселенность поверхности ПО ионами) следует определять как отношения числа занятых узлов в данном случае анионной подрешетки к их числу на единице площади дисперсной фазы. Число занятых ионами Cl^- узлов на единицу площади, т.е. их адсорбция

$$\Gamma_s = q_s/zF = -0,0013/(-1) \cdot 9,65 \cdot 10^7 = 1,35 \cdot 10^{-11} \text{ кмоль/м}^2.$$

Число узлов одной из подрешеток, т.е. предельная адсорбция Γ_s тех же ионов это величина порядка $1/d^2 N_A$. Здесь $d = (V_M/N_A)^{1/3} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ - период кристаллической решетки дисперсной фазы, $V_M = (M_M/\rho) = 0,026 \text{ кмоль/м}^3$ - ее молярный объем, $M_M = 143$ - молярная масса, $\rho = 5560 \text{ кг/м}^3$ - плотность и $N_A = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$ - число Авогадро. В итоге $\Gamma_s = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ кмоль/м}^2$ и степень заполнения поверхности

$$\Theta = \Gamma_s/\Gamma_s = 1,35 \cdot 10^{-11}/1,4 \cdot 10^{-8} \approx 0,001.$$

5.6.3 Вычислить объемную скорость электроосмоса водного раствора KCl с концентрацией $c = 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$ через пористую перегородку при токе $J = 0,01 \text{ А}$.

Электрокинетический потенциал перегородки $\zeta = -30$ мВ. Вязкость раствора $\eta=0,001$ Па.с.

В задачах такого типа полезно предварительно вычислить абсолютную величину электрофоретической подвижности $u_f = \varepsilon \varepsilon_0 |\zeta| / \eta = 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,03/0,001=2,5 \cdot 10^{-8}$ м²/с.В (метр²/секунда.Вольт). Величины всех электрокинетических эффектов выражаются через подвижность. В частности, объемная скорость течения через пористую перегородку $v=u_f J/\lambda$, где λ - удельная электропроводность раствора. Решение будет более универсальным, если вместо конкретной величины электропроводности раствора KCl воспользоваться эмпирической формулой для ее расчета: $\lambda=\lambda_0 c(1-0,63c^{1/2}+0,64c)$. Здесь $\lambda_0=14,9$ м²/Ом.кмоль – коэффициент электропроводности при бесконечном разбавлении раствора. При заданной концентрации $c =10^{-4}$ моль/л

$$\lambda=14,9 \cdot 10^{-4}(1-0,63 \cdot 10^{-2}+0,64 \cdot 10^{-4})=0,0015 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$$

и объемная скорость электроосмоса

$$v=u_f J/\lambda=2,5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01/0,0015=1,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}.$$

О размерностях. Напряженность поля в веществе $E=i/\lambda$ это отношение плотности тока i (А/м²) к удельной электропроводности вещества λ (Ом·лм-1). Размерность напряженности поля – В/м. В формуле $v=u_f J/\lambda$ используется не плотность тока, а величина тока $J= iS$ (А) через поры перегородки с общим сечением S (м²), заполненные электролитом с удельной электропроводностью λ , так что отношение $J/\lambda= S(i/\lambda)$ имеет размерность м²(В/м)=м³·В, а произведение $u_f J/\lambda=(\text{м}^2/\text{сВ}) \text{ мВ}=\text{м}^3/\text{с}$.

5.6.4 Оценить минимальную толщину g пленки ионогенного геля на поверхности, при которой эффективная степень заполнения поверхности ПО ионами может превысить единицу. Концентрация Π одновалентных ионогенных групп в геле задана.

В данном случае эффективная степень заполнения $\Theta_e=X/\Gamma_s$ это отношение количества ионогенных (одновалентных) групп $X=g\Pi$ в слое геля площадью 1

m^2 и толщиной g к предельной адсорбции Γ_s тех ионов, которые предположительно могут считаться потенциалопределяющими для заданного твердого вещества. Например, если таковым является $AgCl$ и поверхность заряжена отрицательно, то ПО ионами можно считать ион Cl^- . Его предельная адсорбция, как и иона Ag^+ , будет равна $\Gamma_s = 1,4 \cdot 10^{-8}$ кмоль/ m^2 (см. задачу 5.6.2). Таким образом из условия $\Theta_e > 1$ получим $g > \Gamma_s / \Pi$. Для количественной оценки рассмотрим ненабухшую пленку полиметилметакриловой кислоты. Молярная масса M_m элементарного звена этого полимера с брутто формулой $C_4O_2H_6$, содержащего одну ионогенную группу ($-COOH$), равна 86 кг/кмоль. При плотности полимера ρ порядка 1000 кг/ m^3 , концентрация $\Pi = \rho / M_m$ ионогенных групп составит 1000/86=11,6 моль/л и минимальная толщина слоя геля, создающего эффект полимолекулярности слоя ПО ионов

$$g = 1,4 \cdot 10^{-8} / 11,6 = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

5.6.5 Исследовать зависимость кажущегося электрокинетического потенциала частиц оксида алюминия от концентрации индифферентного электролита. Поверхностный слой оксида толщиной $g = 3 \cdot 10^{-9}$ м превращен в гель гидроксидов при щелочной обработке оксида. Концентрация ионогенных групп в геле $\Pi = 11,6$ моль/л.

Наличие слоя гидроксидов на поверхности характерно для многих оксидов металлов. Его толщина может быть значительной в результате эрозии поверхности частиц в щелочных (или кислых) растворах, а так же при неполной дегидратации гидроксидов при щелочном осаждении оксидов из солей металлов. Для демонстрации общности подхода к изучению и описанию свойств таких поверхностей в данном примере принят тоже параметр геля Π , что и в предыдущей задаче.

Концентрация электролита c является в данном случае переменным параметром. Ее значения и соответствующий ей расчетные величины сведены в таблицу (5.1). При каждой концентрации вычисляется параметр Дебая $\kappa = zF(2c/\epsilon\epsilon_0RT)^{1/2}$ (пример расчета и значения физико-химических констант см. в задаче 5.6.2), разность потенциалов фаз оксида и раствора в предельном случае толстой пленки по формуле (5.62) $\Psi_f = - (RT/F) \text{Arsh}(\Pi/2c)$, потенциал

поверхности оксида Ψ при указанной в задании толщине g пленки геля по формуле (5.68) $\Psi = \Psi_f \{ [\text{ch}^2(\alpha g) - 1]^{1/2} - \text{ch}(\alpha g) + 1 \}$ и потенциал Ψ_o внешней границы слоя геля, являющийся аналогом электрокинетического потенциала ζ , по формуле (5.66)

$$\zeta = \Psi (1 - \Psi/2 \Psi_f).$$

Пример расчета параметров слоя геля при концентрации электролита $c=1/10^4$ моль/л:

$$\alpha g = 9,65 \cdot 10^7 \cdot (2 \cdot 10^{-4} / 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8310 \cdot 293)^{1/2} = 3,3 \cdot 10^7 \text{ м}$$

$$\Psi_f = (8310 \cdot 293 / 9,65 \cdot 10^7) \text{Arsh}(11,6/2 \cdot 10^{-4}) = 0,025 \text{Arsh}(5,8 \cdot 10^{-4}) = 0,025 \cdot 6,76 = 0,1705 \text{ В}$$

$$\alpha g = 3,3 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{-9} = 0,1$$

$$\Psi = 0,17 \cdot \{ [\text{ch}^2(0,1) - 1]^{1/2} - \text{ch}(0,1) + 1 \} = 0,17 \cdot \{ [(1,005)^2 - 1]^{0,5} - 1,005 + 1 \} = 0,01607 \text{ В}$$

$$\zeta = 0,016(1 - 0,016/2 \cdot 0,17) = 0,0153 \text{ В}$$

На рис. 5.15 графически представлена зависимость потенциала Ψ границы между оксидом и гелем и потенциала ζ внешней границы слоя геля от концентрации электролита.

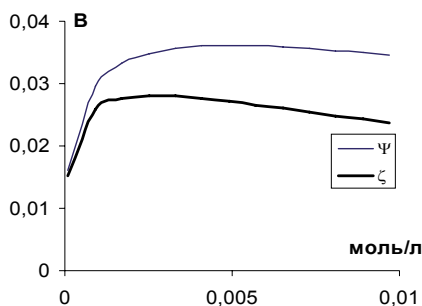


Рис. 5.15 Зависимость потенциалов пленки от концентрации электролита

Оба параметра имеют максимум. После максимума они уменьшаются из-за уменьшения максимально возможного потенциала Ψ_f граница толстого слоя геля

с твердой фазой. Для оксида алюминия, в частности, характерна сложная, полиэкстремальная зависимость электрокинетического потенциала от концентрации KCl.

Таблица 5.1 Зависимость параметров пленки геля от концентрации индифферентного электролита

C , моль/л	α , $\text{м}^{-1} \times 10^8$	Ψ_0 , В	Ψ , В	ζ , В
0,0001	0,33	0,1705	0,01607	0,0153
0,0009	0,99	0,1151	0,02956	0,0258
0,0017	1,36062	0,099	0,03318	0,0276
0,0025	1,65	0,0893	0,03486	0,0281
0,0033	1,89571	0,0823	0,0357	0,028
0,0041	2,11303	0,0768	0,03608	0,0276
0,0049	2,31	0,0724	0,03618	0,0271
0,0057	2,49145	0,0686	0,0361	0,0266
0,0065	2,66055	0,0653	0,03591	0,026
0,0073	2,81952	0,0624	0,03563	0,0255
0,0081	2,97	0,0598	0,03528	0,0249
0,0089	3,11321	0,0575	0,0349	0,0243
0,0097	3,25012	0,0554	0,03449	0,0237

5.6.6 Найти зависимость емкости C двойного электрического слоя от потенциала поверхности Ψ на основе двухслойной модели плотной части ДЭС. Задана концентрации $c=0,01$ моль/литр 1-1 валентного электролита. Координаты первой $d_1=0,28$ нм и второй (дальней) $d_2=0,6$ нм плоскостей фиксации ионов электролита, энергии специфического взаимодействия ионов (анионов) в первой $w_1=0,6 RT$ и катионов во второй $w_2=0 RT$ плоскостях их фиксации и диэлектрические проницаемостей среды в плотной $\epsilon_c=11$ и диффузной $\epsilon_d=14$ частях ДЭС подобраны произвольно. Потенциал Ψ_2 второй плоскости фиксации ионов задан в качестве независимой переменной (в первом столбце каждой строки таблицы 5.2). Таблица создана в программе MS Excel, что и определяет формат записи чисел: величина типа -7,2E+08 эквивалентна $-7,2 \cdot 10^8$ и т.д.

Таблица 5.2

Ψ_2	Σe	Ev	qv	L_2	q_2	$E^2/2$	Ge	A	I_2	I_1
-0,2	27,68	-1,0E+09	0,129	0	0	5,4E+17	9,0E+10	5,4E+17	4E-08	7E-14
-0,18	13,03	-7,2E+08	0,089	0	0	2,6E+17	1,9E+11	2,6E+17	2E-07	2E-11
-0,16	6,124	-4,9E+08	0,061	0	0	1,2E+17	4,1E+11	1,2E+17	8E-07	2E-09
-0,14	2,873	-3,4E+08	0,042	0	0	5,6E+16	8,6E+11	5,6E+16	4E-06	5E-08
-0,12	1,343	-2,3E+08	0,028	0	0	2,6E+16	1,8E+12	2,6E+16	2E-05	9E-07
-0,11	0,622	-1,6E+08	0,019	0	0	1,2E+16	3,9E+12	1,2E+16	8E-05	1E-05
-0,09	0,283	-1,1E+08	0,013	0	0	5,6E+15	8,3E+12	5,5E+15	0,0004	1E-04
-0,07	0,123	-7,0E+07	0,009	0	0	2,4E+15	1,8E+13	2,4E+15	0,0018	8E-04
-0,05	0,049	-4,4E+07	0,005	0	0	9,5E+14	3,7E+13	9,2E+14	0,01	0,006
-0,03	0,015	-2,4E+07	0,003	0	0	2,9E+14	7,9E+13	2,1E+14	0,0798	0,062
-0,01	0,002	-7,9E+06	1E-03	0	0	3,1E+13	1,7E+14	-1,4E+14	0,4778	0,355
0,009	0,001	7,1E+06	-0	0	0	2,5E+13	3,6E+14	-3,3E+14	0,2759	0,106
0,028	0,014	2,3E+07	-0	0	0	2,7E+14	7,6E+14	-4,9E+14	0,7388	0,468
0,047	0,046	4,3E+07	-0,01	0	0	9,0E+14	1,6E+15	-7,1E+14	1,1298	0,695
0,066	0,118	6,8E+07	-0,01	0	0	2,3E+15	3,4E+15	-1,1E+15	1,4413	0,784
0,085	0,271	1,0E+08	-0,01	0	0	5,3E+15	7,3E+15	-1,9E+15	1,655	0,732
0,104	0,597	1,5E+08	-0,02	0	0	1,2E+16	1,5E+16	-3,7E+15	1,7817	0,565
0,123	1,29	2,3E+08	-0,03	0	0	2,5E+16	3,3E+16	-7,4E+15	1,8494	0,313
0,142	2,761	3,3E+08	-0,04	0	0	5,4E+16	7,0E+16	-1,5E+16	1,8834	-0,026
0,161	5,885	4,8E+08	-0,06	0	0	1,2E+17	1,5E+17	-3,2E+16	1,8999	-0,571

Таблица 5.2 (продолжение)

Ψ_1	q_g	L_1	q_1	Ψ_s	q_s	C	C_1	C_g	C_2	C_v
-0,534	-8E-09	1E-13	-4E-14	-0,826	-0,129	0	0	0	0	0
-0,41	-3E-08	1E-11	-6E-12	-0,61	-0,089	0,1883	3E-11	8E-08	0	0,1883
-0,319	-8E-08	5E-10	-2E-10	-0,456	-0,061	0,181	1E-09	4E-07	0	0,181
-0,251	-2E-07	7E-09	-3E-09	-0,345	-0,042	0,1714	3E-08	1E-06	0	0,1714
-0,198	-7E-07	6E-08	-3E-08	-0,262	-0,028	0,1591	3E-07	6E-06	0	0,1591
-0,155	-2E-06	3E-07	-1E-07	-0,199	-0,019	0,1443	2E-06	2E-05	0	0,1442
-0,12	-6E-06	1E-06	-6E-07	-0,149	-0,013	0,1274	9E-06	7E-05	0	0,1273
-0,089	-1E-05	4E-06	-2E-06	-0,109	-0,009	0,1098	3E-05	2E-04	0	0,1095
-0,062	-4E-05	1E-05	-6E-06	-0,074	-0,005	0,0933	0,0001	6E-04	0	0,0926
-0,037	-8E-05	3E-05	-2E-05	-0,043	-0,003	0,0802	0,0003	0,002	0	0,0783
-0,012	-2E-04	9E-05	-4E-05	-0,014	-7E-04	0,0731	0,0009	0,004	0	0,0684
0,0074	-4E-04	0,0002	-9E-05	0,011	0,001	0,0867	0,0019	0,009	0	0,0756
0,022	-8E-04	0,0004	-2E-04	0,031	0,004	0,1203	0,0034	0,02	0	0,0973
0,0362	-0,002	0,0006	-3E-04	0,053	0,007	0,1481	0,0054	0,034	0	0,1083
0,0497	-0,003	0,0011	-5E-04	0,079	0,012	0,1885	0,0077	0,056	0	0,1245
0,0626	-0,006	0,0018	-8E-04	0,11	0,019	0,2341	0,0101	0,083	0	0,1407
0,0749	-0,01	0,0029	-0,001	0,151	0,03	0,2751	0,0121	0,112	0	0,1512
0,0879	-0,018	0,0048	-0,002	0,209	0,048	0,3036	0,0145	0,137	0	0,1521
0,1038	-0,032	0,0091	-0,004	0,298	0,076	0,3165	0,0209	0,151	0	0,1451
0,1296	-0,033	0,0251	-0,011	0,39	0,103	0,2937	0,0758	0,012	0	0,2056

Алгоритм решения данной задачи описан в параграфе 5.4. Он требует большого объема вычислений, поэтому примеры расчетов каждого шага решения не приводятся, а в таблице 5.2 по столбцам приведены результаты пошаговых вычислений. Расчеты выполнены в табличном процессоре MS Excel. В таблицах Excel величины типа $5,4E+17$ и $4E-08$ означают $5,4 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{-8}$, соответственно. Обозначения в первой строке таблицы в основном те же что в формулах параграфа 5.4. Другие обозначения имеют следующий смысл: $\Sigma e = \Sigma c_i \exp(-z_i w_i)$ – сумма больцмановских функций по всем фигурирующим в задаче ионам, $E^2/2 = (1/2)E_2^2/2$ – функция напряженности поля на внутренней стороне второй плоскости локализации ионов, L_1, L_2 – аргументы $k_i c_i$ функции Ланжевена $\Theta = k_i c_i / (1 + k_i c_i)$ специфически сорбируемых ионов в 1 и 2 плоскостях их фиксации, $Ge = G \exp(-z_1 w_2)$.

На рис. 5.16 приведена графическая иллюстрация табличных данных. Зависимость полной емкости ДЭС от потенциала поверхности (верхний график с метками **ж**) та же, что и на рис. 5.9 параграфа 5.4 при концентрации электролита 0.01 моль/литр. Здесь она дополнена графиками зависимости отдельных слагаемых емкости ДЭС: емкости C_1 первой плоскости фиксации ионов меньшего размера, емкости C_g слоя, заключенного между первой и второй плоскостью фиксации ионов, емкости C_2 второй плоскости, которая равна нулю в силу принятого в задаче нулевого уровня специфического взаимодействия ионов большего размера (катионов), и емкости C_v диффузного слоя. Катодная ветвь емкости ДЭС полностью совпадает с емкостью диффузного слоя, а анодная является результатом сложения резко и разнонаправлено меняющихся величин под влиянием специфического взаимодействия анионов с поверхностью.

Следует обратить особое внимание на тот факт, что емкость двойного слоя вычислена как сумма емкостей отдельных частей двойного слоя. Такой способ вычисления является неизбежным следствием аддитивности зарядов разных частей ДЭС. Расчет емкости, основанный на аддитивности обратных емкостям величин, применим тогда, когда известно падение потенциала на каждой части ДЭС, что в реальном эксперименте (электрокапиллярном) исключено и доступно только дифференцирование суммарного заряда по общему для всех частей ДЭС параметру - потенциалу поляризации поверхности.

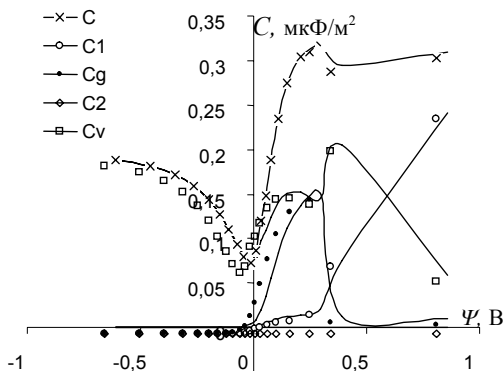


Рис. 5.16

Полезно так же иметь в виду, что резкие изменения емкости отдельных частей ДЭС в большей мере обусловлены сильным изменением потенциала поверхности в области активизации специфического взаимодействия ионов при сравнительно монотонном изменении зарядов разных частей двойного слоя, вызванным равномерным наращиванием потенциала второй плоскости фиксации ионов Ψ_2 .

Литература

1. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. — М.: ИЛ. 1955. 540
2. Frumkin A. Trans. Faradae Soc. 1940. V. 36. P. 117-127
3. Бирик Е.Е. ЖПХ. 1999. Т. 72. № 6. С. 916-924.
4. Дамаскин Б.П., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высшая школа. 1975. С. 416
5. Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под ред. Барановой В.И. — М.: Высшая школа. 1989. С. 288.

6. Неконтактное взаимодействие тел

6.1 Молекулярное притяжение

Плоскопараллельный зазор толщиной h между двумя телами (твёрдыми, жидкими, газообразными) может быть заполнен любым флюидным веществом (жидкость, пар) или ничем (вакуум). Заполняющее зазор вещество, особенно жидкое, может представлять собой электролит, раствор ПАВ или полимера, может состоять из молекул простой (сферы) или сложной (стержни, например) формы, может обладать спонтанной или наведенной анизотропией электрических свойств. Этим определяется большое разнообразие физических состояний слоя вещества в зазоре, в том числе возможную его неоднородность по составу (адсорбция), структуре, электрическому состоянию.

В соответствии с формулами (2.44), (4.22) наличие слоя вещества в зазоре между двумя телами влияет на взаимодействие тел в той мере, в какой вещество и его состояние, а так же сами тела влияют на натяжение ограниченной этими телами пленки.

Взаимодействие тел через зазор является фундаментальным свойством материального мира. Рассмотренные ранее свойства и явления на границе раздела фаз: капиллярность, смачивание, адгезионные свойства веществ, адсорбция могут считаться различными формами проявления этого взаимодействия через зазор нулевой толщины. Столь же разнообразны и важны проявления этого взаимодействия через зазор конечной величины. В коллоидной химии это, прежде всего, взаимодействие между коллоидными частицами.

Взаимодействие плоских тел, разделенных зазором, является простейшим в математическом отношении и поэтому служит необходимой ступенью к рассмотрению взаимодействия коллоидных частиц. Основой для этого могут быть формулы (2.43), (2.44), если известна зависимость $\sigma(h)$ или $\Gamma(h)$ из опыта, из обобщенного опыта в виде эмпирических формул, из не термодинамических теорий или разумных предположений. Если эти зависимости не известны, то иногда может быть решена задача непосредственного вычисления энергии взаимодействия тел. Такой подход характерен, например, для вычисления взаимодействия тел, разделенных вакуумом на основе представлений о силах Ван-дер-Ваальса (молекулярных силах притяжения).

По Гамакеру энергию взаимодействия тел 1 и 2 можно найти, суммируя парные взаимодействия молекул, принадлежащих разным телам. Этот принцип (принцип аддитивности молекулярных сил) в какой-то мере оправдан для сил дисперсионного типа, которые обязаны случайным отклонениям электронной конфигурации молекул от стационарной, т.е. взаимодействию мгновенных диполей, однако он применяется и при индукционном и ориентационном взаимодействии молекул. В любом случае энергия притяжения двух молекул типа i и j описывается законом $U_0 = -A_0 / r^6$, где A_0 - константа взаимодействия молекул и r - расстояние между ними.

Если расстояние h между телами заметно превышает размер молекулы, то суммирование парных взаимодействий может быть заменено интегрированием. Технически удобно вначале вычислить энергию взаимодействия какой-либо молекулы одного тела, например, первого (1) со всеми молекулами второго тела (2). Для этих целей в качестве элементарного объема внутри второго тела следует взять тонкий сферический слой радиусом r и толщиной dr , центром которого является выбранная в первом теле молекула (рис. 6.1). В этом случае все молекулы слоя находятся на одинаковом расстоянии от выбранной молекулы первого тела и, следовательно, имеют одинаковую энергию взаимодействия с ней, поэтому энергия взаимодействия dU_a выбранной молекулы со сферическим слоем соседнего тела будет просто в dN раз больше энергии парного взаимодействия U_0 .

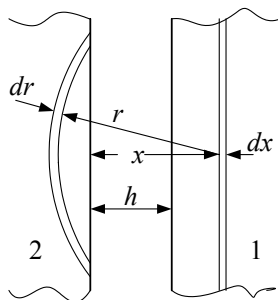


Рис. 6.1

Здесь $dN=(N_a/V_2)dv$ - число молекул в слое, V_2 – мольный объем вещества, из которого состоит второе тело, $dv=2\pi r(r-x)dr$ - объем сферического слоя, x - расстояние от выбранной молекулы до поверхности второго тела, т.е. $dU_a = 2\pi (N_a/V_2)U_0 r(r-x)dx$. Подставив сюда U_0 и проинтегрировав выражение по r в пределах от $r=x$ до бесконечности, получим выражение для энергии взаимодействия произвольной молекулы с полубесконечным по протяженности телом, находящимся на расстоянии x от молекулы:

$$U_a(x) = - (\pi/6)(N_a/V_2) A_0/x^3 \quad (6.1)$$

В сущности, это выражение для энергии адсорбционного взаимодействия в духе теории полимолекулярной адсорбции Поляни.

Второй этап решения задачи Гамакера - интегрирование функции $U_a(x)$ по всему объему второго тела. Физический смысл этой процедуры - сложение взаимодействий каждой молекулы первого тела со вторым телом. Технически это удобно сделать, выделив в окрестности ранее выбранной молекулы первого тела тонкий плоский слой толщиной dx , большая грань которого параллельна границе тела и имеет площадь равную единице. По тем же соображениям, что и в случае сферического слоя, энергия взаимодействия плоского слоя в теле 1 со всем телом 2 будет $dU_m=(N_a/V_1) U_a(x) dx$, а интегрирование этого выражения по x в пределах от $x=h$ до $x=\infty$ дает энергию взаимодействия тел через зазор шириной h :

$$U_m = - (\pi/12)(N_a^2/V_1V_2)A_{12}/h^2 \quad (6.2a)$$

или

$$U_m = - A_h/h^2 \quad (6.2)$$

где

$$A_h=(\pi/12)(N_a^2/V_1V_2)A_{12} \quad (6.2b)$$

константа взаимодействия тел, именуемая константой Ван-дер-Ваальса-Гамакера.

При одинаковой химической природе тел $V_1=V_2=V_m$ и

$$A_h = (\pi/12)(N_a/V_m)^2 A_0 \quad (6.3)$$

Формулу (6.2) можно воспринимать как выражение для энергии расклинивающего давления тонкой «пленки вакуума». Она отрицательна, что указывает на тенденцию к самопроизвольному уменьшению пленки h . При сферической форме тел та же процедура суммирования парных взаимодействий молекул приводит к следующей формуле:

$$U_m(a) = 2\pi A_h \{ [q/(1-q) + q/2 + \ln(1-q)] \} \quad (6.4)$$

где $q = [2a/(h+2a)]^2$ и h - кратчайшее расстояние между поверхностями сферических частиц, a - их радиус.

Как уже отмечалось, молекулярные силы далеко не всегда аддитивны. Строгая теория взаимодействия тел через разделяющий их зазор разработана Лифшицем и исходит из того, что взаимодействие тел это взаимодействие их электромагнитных полей. Последние всегда существуют, в том числе при абсолютном нуле, и проявляют себя в виде вполне доступных регистрации излучений в ИК, видимом и УФ диапазоне. В силу независимости (не когерентности) излучения разными молекулами и излучения в разных частотных диапазонах полный спектр излучение тел весьма хаотичен и потому считается в теории флуктуационным полем. Для пондеромоторного (способного вызвать механическое перемещение тел) действия флуктуирующих, т.е. случайных по фазе и амплитуде полей, необходима синхронизация фаз электромагнитного излучения партнеров по взаимодействию. Способность тел к взаимному согласованию фаз характеризуется частотной функцией $\varepsilon(\lambda)$ - комплексной диэлектрической проницаемости веществ. Она определяет все особенности поглощения и пропускания веществами электромагнитного излучения в зависимости от длины волны излучения λ . Сложный, индивидуальный для каждого вещества вид этой функции делает практически невозможными вычисления по теории Лифшица для реальных веществ. Только с появлением мощных ЭВМ такие вычисления проделаны для немногих простых веществ (вода, кварц) с хорошо изученными спектральными свойствами. Тем не менее, теория приводит к полезным выводам общего характера, которые можно сделать

на основе расчетов взаимодействия некоторого гипотетического вещества с предельно простой спектральной характеристикой - с одной резонансной длиной волны λ в его спектре. Если расстояние h между поверхностями тел меньше, чем длина волны λ , то фазы электромагнитного излучения обоих тел в максимальной мере согласуются. В этом случае теория Лифшица дает тот же закон взаимодействия (6.2), что и теория Гамакера. Константы взаимодействия так же совпадают по порядку величины (около 10^{-20} Дж). При больших расстояниях между поверхностями ($h > \lambda$) возникает эффект электромагнитного запаздывания, связанный с конечной скоростью распространения электромагнитных волн - синхронизация фаз излучения запаздывает на время, необходимое для пробега волной зазора h . Это ослабляет взаимодействие тел и изменяет закон взаимодействия с квадратичного на кубический. Наличие запаздывающего и не запаздывающего взаимодействия тел подтверждено Дерягиным Б.В. прямыми измерениями сил притяжения и их зависимости от расстояния. В виду слабости молекулярных сил на дальних расстояниях практический интерес представляют в основном короткодействующие силы и потому в дальнейшем все соотношения будут основываться на формуле (6.2).

Константа A_{ij} дисперсионного взаимодействия молекул i и j между собой пропорциональны произведению их поляризуемостей α_i и α_j . В случае молекул одинаковой химической природы $A_{ii} = 3hf_0\alpha_i^2/4$ или $A_{ii} = 3I_i\alpha_i^2/4$, где h - постоянная Планка, f_0 - частота нулевых колебаний (при 0 °K), I_i - потенциал ионизации молекул. Последний по порядку величины составляет около одного электрон-вольта ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж). Поляризуемость, в свою очередь, по порядку величины близка к объему одной молекулы V_i/N_a , поэтому, согласно (6.3) константа взаимодействия тел $A_h = (\pi/12)3I_i/4$ близка к экспериментально полученным величинам (около 10^{-20} Дж). В случае тел разной химической природы предполагается, что константа взаимодействия тел является средней геометрической величиной констант каждого из веществ:

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} \quad (6.5)$$

Если допустить, что формула (6.2) остается справедливой при

минимально возможном расстоянии между телами равном размеру молекул d , то при $h = d$ эта формула должна дать энергию когезии w_c и адгезии w_a для тел одинаковой и разной природы соответственно. Так как они известны из опыта, то это позволяет вычислить константу взаимодействия тел одинаковой и различной природы. Следует, однако, учитывать, что применимость формулы (6.2) обоснована для дисперсионной составляющей сил Ван-дер-Ваальса, поэтому в расчет следует принимать только часть энергии адгезии (когезии) пропорциональную доле b дисперсионных сил в общем их балансе. Для воды $b \approx 0,2$, $w_c = 0,145$ Дж/м² при 293 К и точное значение константы Ван-дер-Ваальса-Гамакера $A = 5,13 \cdot 10^{-20}$ Дж. Из соотношения $A/d^2 = bw_c$ эффективное расстояние d между двумя частями адгезионно разъединяемого столба воды будет примерно $2,3 \cdot 10^{-10}$ м. Эта величина несколько меньше, чем средняя величина расстояния $(V_m/N_a)^{1/3} = 3 \cdot 10^{-10}$ м, вычисленная из молярного объема воды V_m . Учитывая приближенный характер вычислений, это расхождение можно считать допустимым и пользоваться формулой $d = (V_m/N_a)^{1/3}$ при вычислениях оценочного характера. При взаимодействии разных по природе веществ это расстояние представляет собой среднее арифметическое межмолекулярных расстояний каждого вещества, так что $d = (V_{m1}^{1/3} + V_{m2}^{1/3})/2N_a^{1/3}$, где V_{m1} и V_{m2} молярные объемы веществ. Таким образом, из (6.2а) и формулы (4.5) для адгезии следует выражение для константы взаимодействия твердого тела с жидкостью:

$$A_{12} = d^2 \sigma (1 + \cos \Theta) b \quad (6.6)$$

Эта формула является альтернативой формуле (6.5) и видимо не сводится к ней.

Погружение тел в однородную жидкость не меняет закона их взаимодействия, а только константу взаимодействия. Сближение двух одинаковых (твердых) тел в жидкости из бесконечности до некоторого конечного расстояния h можно рассматривать как результат замещения равных по объему и конфигурации воображаемых "жидких тел" 2^1 и 2^1 на "настоящие" твердые 1 и 1 (рис. 6.2).

Энергия этой системы в исходном состоянии складывается из энергии

взаимодействия $U_I = 2A_{12}/h^2$ двух пар разнородных тел 1 и 2, а в конечном состоянии из энергии пары тел 1-1 и тел 2-2: $U_{II} = A_{11}/h^2 + A_{22}/h^2$. Изменение энергии системы $U_{II} - U_I$ и есть энергия взаимодействия пары тел 1-1 в среде 2 $U_{12} = A/h^2$. Откуда

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \quad (6.7)$$

а с учетом (6.5)

$$A = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad (6.8)$$

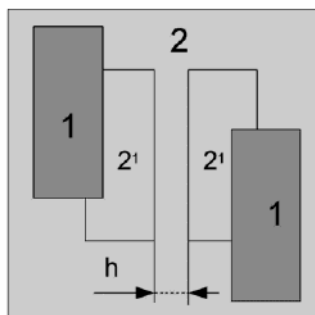


Рис. 6.2

Отсюда следует, что константа A всегда положительна, т.е. погружение одинаковых по природе тел в любую жидкость не приведет к их взаимному отталкиванию. Этот результат справедлив только в том случае, когда твердое тело никак не возмущает структуру и состав жидкости в зазоре, т.е. не приводит к адсорбции, ориентации молекул, появлению ДЭС и т.д. Эти возмущения учитываются с помощью введения независимой от молекулярного взаимодействия силы отталкивания электрических, адсорбционных и других слоев, возникающих в жидкой фазе вблизи поверхности тела.

Теория взаимодействия тел через тонкую пленку среды, предполагающая возможным разложение взаимодействия тел на сумму независимых слагаемых - молекулярного притяжения и электростатического отталкивания двойных

электрических слоев, предложена Дерягиным и Ландау [1]. Позже она систематически изложена Фервеем и Овербеком [2] и известна сейчас как теория ДЛФО.

6.2 Электростатическое отталкивание ДЭС

В двойном электрическом слое поверхностный заряд экранирован противоионами на расстоянии порядка толщины ДЭС δ , поэтому при больших расстояниях между поверхностями ($h \gg \delta$ или $\alpha h \gg 1$) заряженные поверхности электростатически не взаимодействуют, т.е. не отталкиваются при одноименном их заряде. Необходимым условием возникновения сил отталкивания двойных слоев является перекрытие двойных слоев. Перекрытие влечет за собой изменение распределения потенциала и заряда в ДЭС, а, следовательно, и электростатической составляющей поверхностного натяжения каждой из сторон пленки в зазоре между телами, что, согласно общему выражению (2.44), и определяет силу отталкивания. Чтобы воспользоваться формулой (2.44) необходимо выразить электрическую часть натяжения одной из сторон тонкой пленки через ее толщину, а так же через параметры ДЭС - Ψ_s и α . Проще всего это сделать в случае слабо заряженного слоя. При произвольном заряде усложняется математическая сторона решения задачи, но ее физическое содержание не меняется.

Уравнение Пуассона-Больцмана (5.10), его общее решение, а также формулы (5.5) для заряда поверхности и для натяжения (3.24) справедливы в любом случае - как при перекрывании ДЭС, так и без перекрывания. При перекрывании изменяется напряженности поля $(d\Psi/dx)_0$ на поверхности тел. Что касается потенциала поверхности Ψ_s , то он по сути своей не должен зависеть от расстояния h между поверхностями. В противном случае он, как характеристика гетерогенной системы, лишился бы смысла, завися от размера и формы поверхности частиц.

Из соображений симметрии распределения потенциала и заряда в зазоре между заряженными поверхностями можно ожидать, что в середине зазора потенциал имеет минимум (рис. 6.3). Решение уравнения Пуассона-Больцмана (5.10) для перекрывающихся ДЭС отличается от рассмотренного ранее в главе 5 значением постоянной интегрирования C_1 . Из условия равенства нулю

производной ($d\Psi/dx$) в точке $x=h/2$ (середина зазора), получим $C_1 = \alpha^2 \text{ch} u_e$, где $u_e = zF\Psi_e/RT$ безразмерный и Ψ_e - размерный потенциал ДЭС в плоскости симметрии $x=h/2$, так что в формуле (5.10а) вместо 1 появится величина $\text{ch} u_e$ и тогда

$$du/dx = \alpha[2(\text{ch} u - \text{ch} u_e)]^{1/2} \quad (6.9)$$

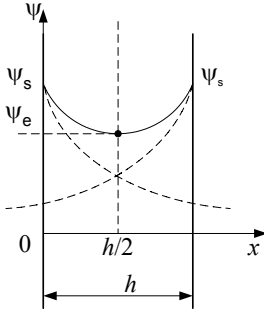


Рис. 6.3

При малом потенциале поверхности приближенно $\text{ch} u = 1 + u^2/2$ и тогда

$$d\Psi/dx = \alpha(\Psi^2 - \Psi_e^2)^{1/2} \quad (6.10)$$

После разделения переменных и взятия определенного интеграла в пределах от произвольной величины потенциала Ψ до $\Psi = \Psi_e$ получим:

$$-\alpha(h/2 - x) = \text{Arch} 1 - \text{Arch}(\Psi/\Psi_e)$$

а так как $\text{Arch} 1 = 0$, то после перехода от обратной гиперболической функции к прямой находим:

$$\Psi = \Psi_e \text{ch}[\alpha(h/2 - x)]$$

В частности, при $x=0$ $\Psi = \Psi_s$, $\Psi_s = \Psi_e \text{ch}(\alpha h/2)$ поэтому

$$\Psi = \Psi_s \{ \text{ch}[\alpha(h/2 - x)]/\text{ch}(\alpha h/2) \} \quad (6.11)$$

а напряженность поля $E = -d\Psi/dx$ будет

$$E = \alpha \Psi_s \{ \text{sh}[\alpha(h/2 - x)]/\text{ch}(\alpha h/2) \} \quad (6.12)$$

Таким образом, в формуле (5.5) $E_0 = \alpha \Psi_s \text{th}(\kappa h/2)$ следовательно, интегрируя уравнение электрокапиллярности (3.24) с учетом того, что $q_s = \varepsilon \varepsilon_0 \alpha \text{th}(\alpha h/2) \Psi_s$, получим

$$\sigma_e(h) = -(1/2) \varepsilon \varepsilon_0 \alpha \Psi_s^2 \text{th}(\kappa h/2) \quad (6.13)$$

В частности, при $h = \infty$ (толстая пленка) $\text{th}(\alpha h/2) = 1$ и

$$\sigma_e(h) = -(1/2) \varepsilon \varepsilon_0 \alpha \Psi_s^2 \quad (6.13\text{т})$$

поэтому, согласно (2.44), удельная (на единицу площади) энергия отталкивания заряженных поверхностей в растворе электролита будет:

$$U_e(h) = \varepsilon \varepsilon_0 \alpha \Psi_s^2 [1 - \text{th}(\alpha h/2)] \quad (6.14)$$

Индекс e в (6.13) и (6.14) обозначает электростатические составляющие межфазного натяжения и энергии отталкивания поверхностей. При произвольном потенциале поверхности натяжение и отталкивание ДЭС не выражаются с помощью элементарных функций через Ψ_s , α и h .

6.3 Отталкивание адсорбционных слоев

Формулы (2.43) и (23.44), которые являются основой для нахождения функции $U(h)$ перекрытия адсорбционных слоев, эквивалентны. Действительно, так как согласно (3.39) при $h = \text{const}$ $\Gamma = -d\sigma/d\mu$, то после

замены в (2.43) Γ на $-d\sigma/d\mu$ получим

$$U(h) = 2\left[\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma(i) - \int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma(h)\right] \quad (6.15a)$$

Здесь $d\sigma(i)$ и $d\sigma(h)$ - изменение натяжения границы толстой (i) и тонкой (h) пленки при изменении состава раствора и фиксированных толщинах пленок (i – от infinite - бесконечность). Если в чистом растворителе натяжения толстой и тонкой пленки $\sigma_0(i)$ и $\sigma_0(h)$ не отличаются, то это ведет к формуле (2.44). Очевидно, что совпадение $\sigma_0(i)$ и $\sigma_0(h)$ возможно для пленок, которые можно считать толстыми в чистом растворителе, скажем для пленок толщиной 10^{-9} м в низкомолекулярном растворителе (вода, ацетон, гексан и т.д.). В присутствии ПАВ с достаточно большой длиной молекул (скажем $2 \cdot 10^{-9}$ м) при неизменной толщине h пленка попадает в разряд тонких. Таким образом, формула (2.44) пригодна для пленок достаточно толстых по сравнению с размером молекул растворителя. В общем случае, интегрируя (6.15a), получим

$$U(h) = 2\{[\sigma(i) - \sigma_0(i)] - [\sigma(h) - \sigma_0(h)]\} \quad (6.15)$$

где, как обычно, $\sigma_0(i)$ и $\sigma_0(h)$ означает натяжение границ пленки в растворителе. В дальнейшем будет подразумеваться (если не оговорено обратное), что выполняются условия, позволяющие в чистом растворителе приравнять натяжения толстых и тонких пленок в (6.15), т.е. свести эту формулу к (2.44).

Подстановка в (2.43) уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, а так же условия $d\mu = RTdc/c$ дает

$$U(h) = 2RT [\Gamma_m(i) - \Gamma_m(h)] \ln(1 + kc) \quad (6.16)$$

- тот же результат, что и при раскрытии натяжений в (2.44) с помощью формулы Шишковского. В том и другом случае предполагается применимость уравнений изотерм адсорбции $\Gamma(h)$ и натяжения $\sigma(h)$ к тонкому слою раствора, находящемуся в равновесии с его объемной частью, и независимость константы

равновесия k от h . При этом зависимость $U(h)$ будет полностью определяться влиянием толщины h пленки на предельную адсорбцию Γ_m в зазоре. Предполагая простейшую пропорциональную зависимость: $\Gamma_m(h) = \Gamma_m(i)h/2\delta$, где $h < 2\delta$, получим линейную зависимость энергии отталкивания адсорбционных слоев от ширины зазора

$$U(h) = \Gamma_m RT \ln(1 + kc) (2\delta - h)/\delta \quad (6.17)$$

Если предполагать экспоненциальную зависимость заполнения зазора от его толщины, то это приводит к рекомендуемой рядом авторов зависимости

$$U(h) = \Gamma_m RT \ln(1 + kc) \exp(-h/2\delta) \quad (6.18)$$

При описании расклинивающего действия ПАВ на качественном уровне обычно выделяют его энтропийную и структурно-механическую составляющие. Энтропийное отталкивание адсорбционных слоев возникает за счет ограничения числа возможных состояний молекул ПАВ при перекрывании адсорбционных слоев. Этот эффект является основным при малой степени заполнения адсорбционного слоя, т.е. при $\Gamma < \Gamma_m$, так как в насыщенном адсорбционном слое ($\Gamma = \Gamma_m$) число степеней свободы молекул ПАВ и, соответственно, конфигурационная энтропия адсорбционного слоя близки к нулю. Однако, именно в этом случае действует другой – структурно-механический механизм отталкивания адсорбционных слоев. Он означает, что адсорбционные слои механически прочные, непроницаемые и потому препятствуют сближению покрытых ими поверхностей. Разумеется, что при этом должна быть исключена склонность к притяжению и слипанию самих адсорбционных слоев. Это условие автоматически выполняется, если обращенные к среде концы адсорбированных молекул имеют хорошее сродство к растворителю, показателем которого является растворимость ПАВ.

6.4. Структурный и стерический эффекты

Взаимодействие поверхности твердого вещества с жидкой фазой кроме

адсорбции, т.е. изменения концентрации компонентов в поверхностном слое, может заключаться так же в ориентировании молекул растворенного вещества и растворителя в поверхностном слое. Хорошо известный пример такого действия - ориентация стержневидных молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. В принципе ориентация может иметь место и без изменения концентрации компонентов раствора в поверхностном слое, а так же в однокомпонентной жидкости (чистом растворителе). В этих случаях ориентация вызвана непосредственным воздействием поверхности на молекулы, тогда как при насыщении поверхностного слоя она обусловлена стерическим взаимодействием адсорбированных молекул между собой. Под стерическим подразумевается взаимодействие, связанное с наличием у молекул размера и формы, что накладывает ограничения на способы их размещения в пространстве. Например, плотнейшая упаковка стержневидных молекул возможна только при их параллельной ориентации перпендикулярно поверхности адсорбента. На принудительное изменение такой ориентации слой отвечает бесконечно сильным сопротивлением при постоянстве адсорбции или конечной величиной сопротивления при десорбции части молекул.

Абсолютно гладкая поверхность твердого тела упорядочивает и молекулы сферической формы - ближайший к поверхности слой этих молекул расположен в одной плоскости, как и противоионы ДЭС в плоскости их максимального приближения (рис. 5.4). Это навязывает упорядоченное расположение следующим слоям вещества. Возникает, по крайней мере, вдоль нормали к поверхности, кристаллоподобный порядок. Очевидно, что только при кратных диаметру молекул толщинах этот слой может иметь нормальную (объемную) плотность и, следовательно, минимум энергии. Отклонения в ту и другую сторону от кратной толщины вызывают понижение плотности, а, следовательно, повышение энергии слоя. Это может создавать как отталкивание, так и притяжение поверхностей, ограничивающих толщину слоя [3].

Возникновение большего, чем в газе или жидкости, порядка в расположении молекул принято называть структурированием, а соответствующие слои жидкости и силы, обусловленные соприкосновением или перекрытием этих слоев - структурными.

Силы отталкивания поверхностей, вызываемые тем, что поверхности ограничивают свободу движения и ориентации молекул, принято называть

стерическими. Очевидно, что и структурные силы могут быть обусловлены стерическими эффектами, поэтому не всегда их можно различить. Если все-таки в этом возникает необходимость, то критерием может служить знак производной dl/dh , где l - параметр порядка, например, полнота ориентации молекул. Сближение поверхностей может вынудить остающиеся в зазоре стержневидные молекулы ориентироваться, если их длина больше толщины зазора, т.е. упорядочение будет нарастать при уменьшении толщины зазора h . Сила отталкивания (стерического) при этом так же будет увеличиваться. Структурное отталкивание связано с самопроизвольным упорядочиванием молекул у свободной поверхности (в пленке неограниченной толщины), что является прямым или косвенным результатом взаимодействия молекул с поверхностью (адсорбции). Выдавливание вещества из зазора в объем жидкой фазы, где порядка нет, ведет в этом случае к обратному эффекту - к нарастанию беспорядка в расположении молекул среды или ПАВ.

Стерическое отталкивание не обязательно связано с изменением ориентации молекул в зазоре при изменении ширины зазора. Оно может возникать просто в силу присутствия некоторых веществ в толстом зазоре при той же концентрации, что и в объемной жидкой фазе. Этот особый случай рассматривается в следующем разделе ("Вытеснительное отталкивание и притяжение").

Что касается количественного описания структурного и стерического взаимодействия, то оно, как правило, не отличается строгостью в силу введения ряда допущений и по этим причинам не будет детально рассматриваться. Один из механизмов отталкивания ниже поясняется на примере действия на поверхность удлинённых молекул в форме гантелей длиной l . Их концентрация c в зазоре может быть такой же, как и в объеме независимо от ширины зазора h . В толстом слое ($h > l$) поведение молекул подчиняется законам идеального газа, в частности их давление P на стенки щели равно cRT .

В тонкой щели ($h < l$) молекулы вынуждены располагаться более или менее параллельно стенкам щели. Ее ширина определяет величину угла встречи Ω конца молекулы со стенкой при ее вращательном тепловом движении (рис. 6.4). Поступательное движение вдоль нормали к поверхности в этих условиях невозможно. Угол между осью молекулы и поверхностью щели связан с ее

шириной очевидным соотношением: $\sin\Omega=h/l$.

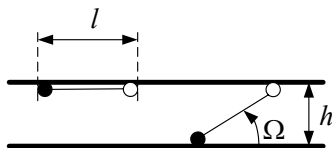


Рис. 6.4

В тонкой щели за счет вращательного теплового движения стенка бомбардируется концами гантелеобразных молекул. В пределе $h=0$ и $\sin\Omega=0$ концы налетают на поверхность под прямым углом, а так как концентрация концов вдвое больше, чем самих молекул, то и давление в щели $P(h)$ удваивается и достигает величины $2cRT$. При конечной ширине слоя вращающейся конец молекулы наносит удар по поверхности под углом Ω к нормали, поэтому нормальная компонента импульса в $\cos\Omega$ раз меньше, чем полный импульс. Соответственно этому уменьшается избыточное давление $P(h) - P$ в тонком слое, т.е. его расклинивающее давление Π , до величины $\Pi(h)=cRT\cos\Omega$ или

$$\Pi(h) = cRT[1 - (h/l)^2]^{1/2}, \quad h/l \leq 1 \quad (6.19)$$

Более последовательный анализ этого эффекта должен учесть неизбежную убыль концентрации молекул в слое, так как повышение давления влечет за собой увеличение химического потенциала, а, следовательно, и появление диффузии, направленной на выравнивание химических потенциалов соответствующего компонента в слое и в объеме. По этой причине к формуле (6.19) следует относиться в основном как к иллюстрации физического механизма стерического отталкивания. Она дает так же представление о порядке величины этого отталкивания

Актуальность проблемы стерической стабилизации связана с широким техническим применением полимеров, их растворов и полимерно-минеральных составов с дисперсным минеральным компонентом. Адсорбция, а в ряде случаев и просто присутствие полимера оказывают очень сильное влияние на

устойчивость к коагуляции дисперсного компонента. Представления о стерических эффектах занимают центральное место в объяснении свойств полимерных растворов, их расплавов, стабилизирующего и коагулирующего действия на дисперсные системы. Количественный подход к описанию взаимодействия полимерных адсорбционных слоев предложен Фишером. В его основе лежит теория растворов полимеров Флори и Хаггинса. Важнейшим понятием этой теории является параметр взаимодействия полимера с растворителем $\chi = z \Delta U_{12} / RT$, где z - координационное число молекул растворителя вокруг звена полимерной молекулы в растворе, $\Delta U_{12} = U_{12} - (U_{11} + U_{22})/2$, U_{ij} - энергия контакта молекул сорта i и j (растворителя и звеньев полимерной цепи). Взаимодействие полимер - растворитель сказывается, в частности, на величине осмотического давления раствора

$$P_c = cRT [1 + (1/2 - \chi) c] \quad (6.20)$$

где c - концентрация полимера (кмоль/м³). Второе слагаемое этой формулы $(1/2 - \chi)c$ представляет собой поправку на неидеальность раствора. При хорошем качестве растворителя ($\chi < 1/2$) осмотическое давление больше, чем в идеальном растворе, а в плохом растворителе - меньше.

По Фишеру [4] расклинивающее давление полимерных слоев определяется неидеальной частью осмотического давления

$$\Pi = 2c_a^2 RT (1/2 - \chi) \quad (6.21)$$

причем здесь c_a - концентрация полимера в адсорбционных слоях до их перекрытия.

Таким образом, Π не зависит от степени перекрытия, и тогда энергия отталкивания оказывается пропорциональной объему зоны перекрытия адсорбционных слоев. При фиксированном расстоянии между частицами степень перекрытия адсорбционных слоев зависит от их толщины, которая, в свою очередь, зависит от размера адсорбированных молекул.

В отличие от обычных органических веществ, например, поверхностно

активных, молекулы полимеров (макромолекулы) не имеют определенного геометрического размера. В силу гибкости длинных полимерных молекул они свернуты в рыхлые клубки, размер и форма которых непрерывно изменяется под действием более или менее независимого теплового движения отдельных звеньев молекулярной цепи. В связи с этим состояние макромолекул характеризуется некоторой среднестатистической величиной их размера, чаще всего - расстоянием R между концами полимерной цепи. В растворе этот размер зависит от качества растворителя ($1/2-\chi$), который может быть оценен экспериментально по коэффициенту набухания - относительному увеличению объема образца полимера при его помещении в растворитель.

В теории растворов полимеров состояние его молекул принято характеризовать с помощью линейного коэффициента набухания $\omega = R/R_0$ - отношения реального размера R полимерного клубка к размеру R_0 в некотором стандартном состоянии. Теория Флори [4] устанавливает связь этого коэффициента с качеством растворителя:

$$\omega^5 - \omega^3 = (1/2 - \chi) V_2/V_1 \quad (6.22)$$

Здесь V_2 и V_1 - молярные объемы полимера и растворителя соответственно, а R_0 - линейный размер клубка в Θ -растворителе (тета-растворителе), в котором $\chi = 1/2$, т.е. $\omega^5 - \omega^3 = 0$, что возможно только при $\omega = 1$. В хорошем растворителе ($\chi < 1/2$) $\omega^3 > 1$, а в плохом $\omega^3 < 1$, причем объемное набухание (относительное приращение объема V) $\Delta V/V = \omega^3 - 1$. Характеристика качества растворителя ($1/2 - \chi$), полученная экспериментально по набуханию полимера может быть далее использована при расчетах расклинивающего давления по формулам типа (6.21).

Размер полимерных клубков соизмерим с радиусом действия поверхностных сил различной природы и потому присутствие полимерных молекул в зазоре между коллоидными частицами способно повлиять на взаимодействие частиц даже в том случае, когда полимерные молекулы не связаны адсорбционными силами с поверхностью частиц. Такого рода эффекты получили название вытеснительных.

6.5 Вытеснительное отталкивание и притяжение

В тонкой щели между двумя твердыми поверхностями полимерный клубок будет расплющиваться. Это ведет к увеличению свободной энергии Гиббса за счет уменьшения энтропии "расплюснутых" молекул.

В силу большого числа звеньев в полимерной цепи одна полимерная молекула может рассматриваться как термодинамическая система и ее состояние можно характеризовать энтропией молекулы. В соответствии со статистическим определением энтропия s пропорциональна логарифму числа возможных микросостояний w системы: $s = k_B \ln w$. Под микросостоянием полимерной молекулы подразумевается то или иное конкретное расположение ее звеньев, т.е. w есть число возможных конфигураций полимерной цепи. У гибкой молекулы, имеющей N звеньев, таких конфигураций порядка 3^N . Соответственно энтропия, определяемая число возможных конфигураций называется конфигурационной:

$$s_k = k_B \ln w \quad (6.23)$$

Узкая щель ограничивает величину w , а, следовательно, и конфигурационную энтропию, что и ведет к увеличению свободной энергии Гиббса. Очевидно, что в таком случае молекулам полимера может быть термодинамически выгодно покинуть узкую щель и перейти в раствор. При достаточно малом зазоре между непроницаемыми для полимерных звеньев поверхностями в зазоре останется только растворитель. В этой ситуации самопроизвольному уменьшению энергии системы будет способствовать дальнейшее уменьшение ширины зазора h , так как при этом чистый растворитель из зазора смешивается с раствором полимера, который находится вне зазора. При хорошем качестве растворителя смешивание полимера с растворителем (растворение) идет, как известно, самопроизвольно, т.е. с убылью свободной энергии Гиббса. Аналогичные эффекты должны иметь место и в рассмотренном ранее случае гантелевидных молекул. Без труда можно увидеть и сходство механизмов отталкивания в этих случаях. Различие заключается лишь в способе их описания – механическом или термодинамическом.

Таким образом, присутствие полимерных и других молекул в растворе и в тонком слое между поверхностями само по себе влияет на взаимодействие

поверхностей даже в отсутствие адсорбции: сначала сближение поверхностей сопровождается их отталкиванием за счет деформирования и вытеснения полимерных клубков, а затем оно сменяется притяжением поверхностей из-за выгоды смешивания хорошего растворителя с полимером. Эти эффекты, обусловленные вытеснением свободного (не адсорбированного) полимера из тонкого слоя раствора, получили название вытеснительных. В дисперсных системах они приводят как к вытеснительной коагуляции (в разбавленных растворах полимеров), так и к вытеснительной стабилизации (в концентрированных растворах).

Термин "вытеснительная коагуляция" кажется особенно подходит к коагуляции происходящей при кристаллизации дисперсионной среды или иных фазовых переходах. Вхождение инородной частицы в кристаллическую решетку вызывает ее искажение и, следовательно, увеличение энергии решетки, поэтому любые неизоморфные элементам решетки тела (коллоидные частицы, молекулы растворенного вещества, и т.д.) вытесняются растущими кристаллами дисперсионной среды и поэтому оказываются на межкристаллитных границах, где и слипаются. На этом основана очистки веществ путем их перекристаллизации. Коагуляция происходит и при фазовых переходах дисперсионной среды, которые не сопровождаются ее затвердеванием. Легко, например, наблюдать обратимую коагуляцию коллоидного раствора магнетита в классическом жидкокристаллическом веществе - МББА при переходе этого вещества из нормального в жидкокристаллическое состояние. Коагулирует и коллоидный раствор магнетита в стироле при его полимеризации.

Количественное описание взаимодействия макроскопических поверхностей и коллоидных частиц во всех рассмотренных в этой главе случаях может базироваться на формулах (2.43), (2.44). Проблема в том, что далеко не всегда эти общие формулы можно свести к конкретной зависимости энергии расклинивающего давления от толщины зазора. Примеры расчетов взаимодействия коллоидных частиц даны в главе "Устойчивость дисперсных систем".

Литература

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука. 1985. С. 398
2. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. – М.: ИЛ. 1955. 540
3. Ролдугин В.И. Физико-химия поверхности. - Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект". 2008. С. 568
4. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир. 1986. С.487

7. Устойчивость дисперсных систем

7.1 Вводные понятия

Та или иная дисперсная система предназначена для выполнения определенных функций - служить исходным материалом для формирования строительной конструкции, если это цементная смесь, исполнять роль защитной или декоративной краски, если это суспензия пигмента, подчинять движение жидкости воздействиям магнитного поля, если это коллоидный раствор ферромагнетика и так далее. Возможность дисперсной системы выполнять предназначенную ей функцию зависит от ее рецептуры - наличия в составе системы вяжущих, окрашенных, люминесцирующих, магнитных и других материалов. Однако качество продукта и технологичность его применения определяются общим свойством любых дисперсных систем вне зависимости от их рецептуры - их устойчивостью. Устойчивость - это способность системы сохранять постоянство своих свойств во времени и при достаточно сильном изменении условий. Среди этих свойств могут фигурировать разные, но в конечном итоге всеобъемлющим свойством оказывается равномерность распределения дисперсного материала по всему объему системы. Она определяется многими факторами, к числу которых относится устойчивость к некоторым частным конкретным изменениям состояния системы, среди которых наиболее важна устойчивость против коагуляции и устойчивость против оседания частиц. Термин “коагуляция” чаще всего означает слипание частиц. Терминология, касающаяся устойчивости, сложилась до того, как были выявлены многие детали и варианты изменения состояния взвесей. По этой причине толкование ряда понятий приобрело неоднозначность. В том числе это касается понятий “коагуляция” и “агрегативная устойчивость”. Под коагуляцией может подразумеваться и разрушение дисперсной системы, при котором происходит ее разделение на фазы – осадок и дисперсионную среду, и слипание частиц не сопровождающееся разрушением, а лишь изменением состояния системы, иногда желательным и полезным. Агрегативная устойчивость - способности дисперсной системы противостоять слипанию частиц в том или ином понимании сути этого явления. Слипание может быть разным как по характеру, так и по силе сцепления частиц. Понятие кинетической устойчивости обычно характеризует способность взвеси противостоять расслаиванию (оседанию частиц) за некоторый конечный

интервал времени. Термодинамическая устойчивость - это мера избыточности энергии дисперсного состояния материала по сравнению с его энергией в монолитном состоянии. В этом смысле типичные дисперсные системы всегда термодинамически неустойчивы. Однако переход в термодинамически выгодное состояние (образование монолита из отдельных частиц) может быть замедлен или даже исключен по ряду причин. С этой точки зрения дисперсная система должна рано или поздно разрушиться и потому она может характеризоваться временем ее жизни или кинетикой разрушения. При таком понимании природы коллоидов говорят о том, что они более или менее устойчивы кинетически, оставаясь неустойчивыми термодинамически. Таким образом, и в понятие кинетической устойчивости часто вкладывается разный смысл. В дальнейшем это не приведет к недоразумениям, если обращать внимание на контекст, в котором применяется то или иное понятие. Следует так же иметь в виду, что в литературе понятие устойчивости часто используется в узком смысле – как способность дисперсной системы противостоять коагуляции при введении в нее электролита. Происхождение такого толкования этого понятия объяснимо – длительное время введение электролитов оставалось единственным способом дозированного воздействия на состояние системы, результаты которого можно было увидеть, зарегистрировать и принять в качестве характеристики устойчивости. В настоящее время благодаря развитию теории и инструментальных средств диагностики состояния дисперсных систем такое узкое толкование понятия “устойчивость” стало архаичным.

Требования к устойчивости дисперсных систем могут быть различны. Часто необходима предельно высокая устойчивость дисперсных систем (например, феррожидкостей, многие из которых эксплуатируются без замены десятки лет), в других случаях устойчивость нежелательна (загрязнения воды и воздуха дисперсными частицами), иногда необходим оптимальный уровень устойчивости (при формовании изделий из дисперсных составов). Иначе говоря, устойчивость дисперсных систем должна быть управляемой и поддающейся регулированию доступными средствами в соответствии с функциональной ролью системы.

Устойчивость определяется двумя основными факторами - характером взаимодействия частиц дисперсной системы между собой (агрегативной устойчивостью) и действием на них гравитации. Природа сил, действующих

между частицами та же, что и природа рассмотренных ранее сил взаимодействия различных частей конденсированных фаз через плоские прослойки разделяющей их среды.

Современные представления о природе агрегативной устойчивости дисперсных систем созданы Б.В.Дерягиным [1]. Одна из основополагающих теоретических работ была им выполнена вместе с Л.Д.Ландау. Большие заслуги в систематизации и популяризации этой теории принадлежат Фервею и Овербеку, изложивших ее в своей монографии, которая воспроизведена Овербеком в книге Кройта [2]. Теория агрегативной устойчивости дисперсных систем Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека получила общее признание под названием "теория ДЛФО".

Основная идея теории ДЛФО состоит в том, что возможность существования взвеси частиц определяется балансом действующих между ними сил и эти силы представляют собой сумму сил молекулярного притяжения частиц и электростатического отталкивания их двойных электрических слоев. Те и другие рассматриваются как поверхностные силы. Впоследствии теория была дополнена включением в нее сил отталкивания адсорбционных слоев и других поверхностных сил. Принципиально важно, что теория ДЛФО предполагает возможным разложить межчастичные силы на аддитивные слагаемые разной природы. Вероятно, это не всегда корректно. В некоторых дисперсных системах доминируют силы, которые в противовес поверхностным, следует называть объемными. Это, в частности, силы диполь-дипольного взаимодействия частиц магнитных веществ, пропорциональные квадрату объема частиц.

Одна из характерных особенностей коллоидных растворов заключается в их высокой чувствительности к ионному составу дисперсионной среды. В некоторых случаях даже неконтролируемые (в силу своей малости) изменения ионного состава среды заметно влияют на свойства коллоида. По этой причине почти вся история развития представлений об устойчивости коллоидных растворов это история экспериментального и теоретического изучения устойчивости этих растворов к действию на них электролитов. Теория ДЛФО, по крайней мере, в первичном замысле, была предназначена для решения исключительно этой проблемы, поэтому ее с полным основанием следует определить, как теорию устойчивости коллоидов к действию на них электролитов. Она построена на анализе взаимодействия двух частиц. В

настоящее время этот этап развития науки о дисперсных системах можно считать пройденным. На первый план выдвигаются проблемы изучения тех свойств, которые являются результатом одновременного взаимодействия множества частиц или даже всех частиц дисперсной системы (коллективного взаимодействия). Очевидно, что оно тесно связано со структурой дисперсной системы – характером их взаимного расположения в пространстве и времени.

Проблемы структуры и структурирования дисперсных систем, как результата взаимодействия многих частиц, постоянно были в поле зрения и экспериментаторов и теоретиков, однако количественное описание свойств и явлений, связанных со структурой и структурными превращениями, стало возможным только в последнее время благодаря появлению необходимой для этого математической базы - фрактальной геометрии. Ее основы и следствия будут изложены позднее, а в этой главе рассматривается только парное взаимодействие частиц, которое наряду с фрактальной геометрией и кинетикой коагуляции, создает необходимый базис для количественного описания технических и технологических свойств дисперсных систем.

7.2 Взаимодействие сферических частиц

Практически важные свойства дисперсных систем определяются коллективным взаимодействием частиц этой системы, которое, так или иначе, складывается из парных взаимодействий частиц. Основным средством регулирования свойств является состав дисперсионной среды. Влияние состава реализуется через его влияние на парное взаимодействие частиц. С известной степенью приближенности можно считать, что они имеют сферическую форму. Природа сил, действующих между частицами та же что сил неконтактного взаимодействия макроскопических плоских тел, рассмотренного в предыдущих главах. В теории ДЛФО это силы молекулярного притяжения и электростатического отталкивания двойных электрических слоев. В главе “Неконтактное взаимодействие тел” была приведена формула (6.4) для энергии молекулярного притяжения сферических частиц. Она получена тем же методом, что и формула (6.2) для взаимодействия плоских поверхностей. Однако для электростатического взаимодействия сфер задача подобным образом не решена (если не считать некоторых весьма частных условий), что порождает

необходимость поиска альтернативных путей вычисления энергии или силы взаимодействия двух сферических тел. Такой путь предложен Б.В.Дерягиным и известен под названием "переход Дерягина". Он в настоящее время является единственным универсальным средством преобразования формул расклинивающего давления (или его энергии) в плоских межфазных зазорах в формулы для сил и энергий взаимодействия сфер.

Поверхность сферических частиц, которая и является источником разного рода поверхностных сил, можно представить как совокупность поясков, расположенные симметрично относительно линии, соединяющей центры частиц (рис. 7.1). Эти пояски "видны" из центров сфер под углом α к линии центров и имеют угловую ширину $d\alpha$. Идея Дерягина состоит в том, что при условии $a \gg h$ взаимодействие таких сферических поясков можно рассматривать как взаимодействие плоских колец некоторой площади dA . Тогда энергия взаимодействия поясков будет: $dU(a, h) = U_p(h') dA$, а взаимодействие сфер следует искать как сумму взаимодействий всей совокупности симметрично расположенных поясков, образующих поверхности сфер, где h' расстояние между поясками.

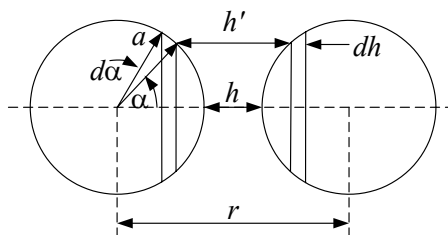


Рис. 7.1

В пределе бесконечно узких поясков суммирование заменяется интегрированием по поверхности A всей сферы, так что

$$U(a, h) = \int_A U_p(h') dA \quad (7.1)$$

Площадь сферического пояска $dA = 2\pi r ds$, где $r = a \sin \alpha$ - радиус пояска и

$ds=ad\alpha$ его ширина и, следовательно, площадь сферического пояса $dA=2\pi a\sin\alpha ad\alpha$.

Расстояние h' между поясами представляет собой сумму кратчайшего расстояния между поверхностями сфер h и двух отрезков величиной $a-\cos\alpha$, т.е.

$$h'=h + 2a(1-\cos\alpha).$$

Приращение расстояния при перемещении по поверхности сфер к очередному пояску будет $dh'=2a\sin\alpha d\alpha$. Эта величина входит и в формулу для площади пояса, так что последняя может быть выражена через приращение расстояния между поясками: $dA=\pi a dh'$. В итоге подынтегральное выражение формулы (7.1) преобразуется к виду $U_p(h')dA=\pi a U_p(h')dh'$, что позволяет получить искомую зависимость энергии взаимодействия сфер простым интегрированием энергии взаимодействия плоских поверхностей по расстоянию h' :

$$U(a,h)=\pi a \int_h^{2a} U_p(h')dh' \quad (7.2)$$

В этой формуле верхний предел интегрирования можно заменить бесконечностью, так как, в силу условия применимости $a \gg h$ метода Дерягина, диаметр частиц $2a$ практически равен бесконечности по сравнению с зазором h между ними. Важно, что энергия взаимодействия сфер пропорциональна первой степени их размера, а не квадрату размера, как можно было думать исходя из пропорциональности взаимодействия $dU(a,h)$ поясков их площади.

Формула (7.2) универсальна в том отношении, что она применима к любому виду поверхностных сил. Применяя ее к молекулярному притяжению плоскостей (6.2), получим формулу для притяжения частиц радиусом a :

$$U_m(a,h)=-\pi a A_H/h \quad (7.3)$$

К такому же результату приводит формула (6.4), выведенная непосредственно для притяжения сферических частиц, если ее привести к условию применимости

перехода Дерягина $a \gg h$, т.е. положить $q = 1 - x$, где x - малая по сравнению с единицей величина, равная согласно определению (6.4) этого параметра, отношению h/a .

Не на много сложнее интегрирование выражения (6.14) для отталкивания двойных слоев, содержащего функцию $[1 - \text{th}(\alpha h/2)]$. После раскрытия гиперболического тангенса через экспоненциальные функции это выражение примет такой вид: $2\exp(-\alpha h)/[1 + \exp(-\alpha h)]$. Его интегрирование дает следующее выражение для энергии электростатического отталкивания заряженных сферических частиц:

$$U_e(a, h) = 2\pi a \varepsilon \varepsilon_0 \Psi_s^2 \ln[1 + \exp(-\alpha h)] \quad (7.4a)$$

При большом относительном расстоянии αh между частицами, таком, что $\alpha h \gg 1$, это выражение упрощается:

$$U_e(a, h) = 2\pi a \varepsilon \varepsilon_0 \Psi_s^2 \exp(-\alpha h) \quad (7.4)$$

В данном случае относительное расстояние αh это расстояние, выраженное в толщинах двойного слоя $1/\alpha$.

Исходное выражение для расклинивающего давления в плоском зазоре (6.14), а, следовательно, и формулы (7.4a) и (7.4) справедливы только при малом потенциале поверхности (около 25 милливольт и менее). При произвольном потенциале поверхности и слабом перекрытии двойных слоев сравнительно легко получается следующее выражение:

$$U_e(a, h) = 32\pi a \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2 \gamma^2 \exp(-\alpha h) \quad (7.5)$$

В растворе симметричного электролита параметр

$$\gamma = \text{th}(zF\Psi_s/4RT) = [1 - \exp(-zF\Psi_s/2RT)]/[1 + \exp(-zF\Psi_s/2RT)].$$

В несимметричном электролите допустимо использовать эту же формулу, в которой z это зарядовое число противоионов. Здесь уместно напомнить о

принятом ранее соглашении относительно знаков величины z . Символ z без индекса означает, что знак уже учтен и вынесен перед выражением $zF\Psi_s/2RT$, оно всегда имеет отрицательный знак, поскольку знаки потенциала поверхности Ψ_s и заряда противоположны.

С увеличением потенциала поверхности Ψ_s параметр γ изменяется от нуля до единицы. При малом потенциале формула (7.5) переходит в формулу (7.4), так что обе они могут быть представлены одним общим выражением:

$$U_e = B \exp(-\alpha h) \quad (7.6)$$

где $B = \pi a B'$ и $B' = 32 \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2 \gamma^2$.

Здесь и в дальнейшем перечень аргументов (a, h) в левой части выражений для энергии того или иного вида взаимодействия сферических частиц опускается.

Максимально возможная величина константы электростатического отталкивания B' равна, согласно ее определению в (7.5), $32 \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2$. Она достигается при $\gamma=1$, т.е. при неограниченном увеличении потенциала поверхности. Фактически уже при потенциале около 250 милливольт она достигает своего предельного значения. Таким образом, нет никакой необходимости чрезмерно повышать потенциал поверхности, так как это не ведет к увеличению сил отталкивания частиц. Существенно, что размер частиц однотипно (в виде множителя πa) входит как в формулу (7.3) для молекулярного притяжения, так и в формулы (7.4), (7.4а), (7.5), (7.6) для отталкивания двойных слоев, а, следовательно, и в выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух частиц U , которое в соответствии с теорией ДЛФО, можно сейчас представить суммой энергий электростатического и молекулярного взаимодействий:

$$U = \pi a B' \exp(-\alpha h) - \pi a A_H/h \quad (7.7)$$

Однотипность и простота влияния размера частиц на оба слагаемые позволяет, при необходимости, исключить его из формулы и в дальнейшем рассматривать приведенную энергию - энергию взаимодействия частиц с

размером $a=1/\pi$, при котором формулы максимально упрощаются.

$$U' = B' \exp(-\alpha h) - A_H/h \quad (7.8)$$

Это целесообразно делать, когда важна не абсолютная величина сил той и другой природы, а их соотношение. Энергия взаимодействия частиц нужного размера получается из приведенной энергии с помощью простой формулы:

$$U = \pi a U' \quad (7.9)$$

Ее можно применять и отдельно к каждому слагаемому выражений (7.7) и (7.8).

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними удобно представлять в виде графика, который принято называть потенциальной кривой (рис. 7.2).

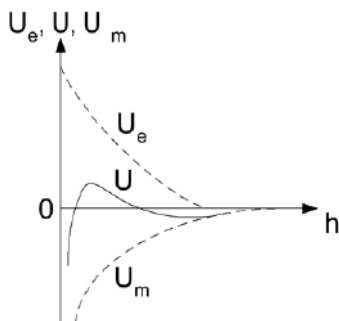


Рис. 7.2

Характерной особенностью потенциальных кривых является наличие двух экстремумов - достаточно острого максимума, который обычно называют потенциальным барьером, и пологого минимума, который в обиходе называют так же потенциальной ямой. Барьер разделяет области ближних и дальних расстояний. В рамках молекулярно-электростатического взаимодействия, описываемого формулой (7.7) или (7.8), на ближних расстояниях всегда преобладает притяжение (потенциальная энергия имеет отрицательные значения), причем оно бесконечно велико на нулевых расстояниях между поверхностями частиц. Такое состояние частиц далее будет обозначаться

термином "контактное взаимодействие". Термин "расстояние между частицами" во многих случаях означает расстояние между их центрами (в формулах будет обозначаться его символом r). Потенциальные же кривые представляют зависимость потенциальной энергии двух частиц от кратчайшего расстояния h между их поверхностями. Для краткости последнее так же будет называться расстоянием между частицами, подразумевая, что из контекста понятно что имеется в виду.

На дальних расстояниях (область потенциальной ямы) реально всегда преобладает притяжения, но при некоторых достаточно малых значениях параметра Дебая (больших толщинах ДЭС) потенциальная яма может исчезнуть, т.е. на дальних расстояниях так же могут преобладать силы отталкивания (потенциальная энергия взаимодействия частиц будет иметь положительное значение).

Одни задачи удобно решать, описывая взаимодействие частиц с помощью потенциальных кривых взаимодействия (потенциала взаимодействия), в других задачах удобнее использовать силу взаимодействия частиц $F(a, h)$ или приведенную силу $F'(a, h)$. Сила есть производная потенциала U по координате h с обратным знаком, так что из (7.8) следует

$$F' = \alpha B' \exp(-\alpha h) - A_H/h^2 \quad (7.10)$$

Силловая функция F взаимодействия частиц произвольного размера a связана с приведенной функцией F' тем же соотношением, что и энергетические функции U и U' :

$$F(a, h) = \pi a F'(a, h) \quad (7.11)$$

График силовой функции внешне мало чем отличается от графика потенциала парного взаимодействия частиц. Для него так же характерно наличие силового барьера и силовой ямы, а так же бесконечно большая сила сцепления частиц при их контактном взаимодействии.

7.3 Устойчивость против коагуляции

Потенциальные и силовые кривые взаимодействия частиц являются важнейшим инструментом теоретического анализа свойств дисперсных систем. При этом, как правило, предполагается, что в исходном состоянии системы частицы находятся на бесконечно большом удалении одна от другой или они равномерно распределены по всему доступному для них пространству, если оно ограничено. При сближении частиц до их прямого контакта потенциальная энергия взаимодействия частиц достигает абсолютного минимума и, следовательно, такое состояние частиц дисперсной системы термодинамически наиболее выгодно. Это обстоятельство можно понимать как отражение в теории ДЛФО факта термодинамической неустойчивости дисперсных систем. Однако переходу в это состояние, который осуществим только путем сближения частиц, препятствует потенциальный барьер. При достаточно большой величине барьера термодинамически наиболее устойчивое состояние (переход к контактному взаимодействию) оказывается недостижимым, и дисперсная система оказывается в агрегативно устойчивом состоянии – приобретает способность сохранять неизменным первоначальный размер частиц. Мерой устойчивости при этом считается величина (говорят так же "высота") потенциального барьера ΔU .

Наличие потенциальной ямы приводит к неконтактному слипанию частиц: между ними сохраняется прослойка среды, толщина которой равна координате минимума на потенциальной кривой. Глубина минимума (потенциальной ямы) является при этом энергетической мерой прочности сцепления частиц. Это наиболее важный для технологии дисперсных систем вид коагуляции и некоторые его детали будут рассмотрены позже.

Наиболее универсальным и доступным средством регулирования параметров потенциальных кривых (высоты барьера, глубины и положения ямы на оси расстояний) является концентрация электролита в дисперсионной среде. Увеличение концентрации электролита приводит к сжатию двойного слоя, т.е. к уменьшению радиуса действия сил отталкивания и, следовательно, к уменьшению величины барьера, углублению потенциальной ямы и смещению ее положения в сторону меньших расстояний между частицами (рис. 7.3). Индифферентные электролиты при этом не влияют на потенциал поверхности и, значит, на константу отталкивания B' или B .

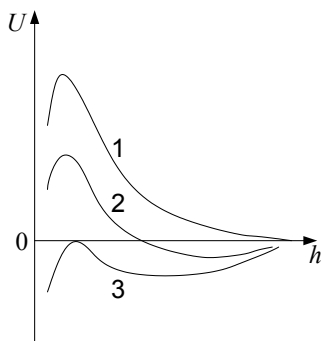


Рис. 7.3

Подразумевается, что изменение ионного состава среды не влияет так же и на молекулярное притяжение частиц. Таким образом, единственной причиной изменения баланса действующих между частицами сил притяжения и отталкивания в пользу первых при увеличении концентрации индифферентного электролита является уменьшение радиуса действия сил отталкивания двойных слоев. В противоположность этому введение потенциалопределяющего электролита изменяет потенциал поверхности и константу отталкивания. Отталкивание усиливается, если электролит увеличивает потенциал поверхности и ослабляется в обратном случае вплоть до нуля при нулевом значении потенциала поверхности. Толщина двойного слоя и радиус действия электростатических сил могут при этом практически не измениться, если варьирование концентрации потенциалопределяющего электролита происходит в присутствии достаточно высокой концентрации индифферентного электролита, поскольку именно он и будет определять ионную силу раствора и толщину ДЭС. Таким образом, имеется возможность избирательно воздействовать на межчастичные силы либо посредством изменения радиуса действия электрических сил либо на их амплитуду B' при постоянстве радиуса действия.

7.4 Критическая концентрация электролита

Как уже отмечалось, теория ДЛФО создавалась в первую очередь для объяснения коагуляции коллоидных растворов при действии на них электролитов, причем коагуляции тепловой. Тепловая коагуляция происходит в

результате столкновений частиц между собой в процессе их теплового движения. Интенсивность столкновения характеризуется, как известно, его кинетической энергией. Ее среднее значение равно по порядку величины энергии теплового движения частиц $k_B T$, где k_B постоянная Больцмана и T температура. Результат столкновения зависит от соотношения между энергией столкновения и максимумом энергии отталкивания частиц, т.е. при постоянстве температуры - от величины потенциального барьера. При большой (по сравнению с $k_B T$) величине барьера столкновения окажутся упругими - частицы будут отскакивать при столкновениях и потому они не будут иметь никаких последствий, т.е. состояние взвеси не будет изменяться во времени – дисперсная система будет агрегативно устойчивой.

При недостаточной высоте барьера появляется возможность его преодоления. Вероятность преодоления барьера зависит, как известно, экспоненциально от высоты барьера

$$w \approx \exp(-\Delta U / k_B T) \quad (7.12)$$

При отсутствии барьера ($\Delta U=0$, кривая 3 на рис. 7.3) столкновение неизбежно (с вероятностью $w=1$) заканчивается слипанием частиц – их сближением до непосредственного контакта ($h=0$), который согласно формулам (7.7) и (7.8) является бесконечно прочным и потому ведет к необратимой коагуляции. Коагуляция, при которой каждое столкновение частиц приводит к их слипанию, называется быстрой. В противоположность этому медленная коагуляция – это коагуляция, при которой только некоторая доля w столкновений ведет к слипанию частиц. Она возникает при умеренной величине барьера ($\Delta U / k_B T < 10$). Из сказанного выше о влиянии ионного состава на параметры потенциальных кривых следует, что коагуляция может быть вызвана увеличением концентрации любого индифферентного электролита. При некоторой концентрации, которую принято называть критической, потенциальный барьер может быть уменьшен до нуля и тогда наступит быстрая необратимая коагуляция.

Условие перехода к быстрой коагуляции $\Delta U=0$ сводится к системе

уравнений:

$$U = 0, \quad F = 0 \quad (7.13)$$

или в развернутом виде после сокращения на πa :

$$\begin{aligned} B' \exp(-\alpha h) - A_H/h &= 0, \\ \alpha B' \exp(-\alpha h) - A_H/h^2 &= 0 \end{aligned} \quad (7.13f)$$

которая выражает тот факт, что при равенстве нулю потенциального барьера (см. рис. 7.3, кривая 3) должно быть равно нулю значение потенциальной энергии взаимодействия частиц (первое равенство) в точке максимума функции $U(h)$, т. е. при одновременном равенстве нулю ее первой производной, которая равна с обратным знаком силе взаимодействия частиц $F(h)$ (второе равенство). Иначе говоря, одновременно должно выполняться условие (7.13f) равенства нулю правых частей уравнений и (7.8), и (7.10). Это возможно (система уравнений (7.13f) совместна) только если $\alpha = 1/h$ или

$$\alpha h = 1 \quad (7.14)$$

Подстановка этого значения αh в первое из уравнений (7.13f) дает значение параметра Дебая (его критическую величину α_c), при котором потенциальный барьер равен нулю:

$$\alpha_c = B' / e A_H \quad (7.15)$$

Отсюда легко перейти к критической концентрации электролита c_c . Приведенные уравнения и формулы в полной мере справедливы в растворах симметричных электролитов, когда связь параметров раствора выражается простейшей формулой (5.9) $c = \alpha^2 / b z^2$, где $b = F(2/\epsilon \epsilon_0 R T)^{1/2}$ и тогда

$$c_c = (B' / z e A_H)^2 / b \quad (7.16)$$

При большом потенциале поверхности константа отталкивания B' не зависит от потенциала поверхности. Подставив ее в формулу (7.16) находим, что в этом случае критическая концентрация электролита очень сильно, как $1/z^6$, зависит от валентности z ионов электролита. Такого рода закономерность имеет экспериментальное подтверждение: коагулирующая способность электролитов увеличивается в десятки и сотни раз при замене одновалентных ионов на двухвалентные и трехвалентные соответственно (правило Шульце-Гарди). При малом потенциале поверхности константа отталкивания пропорциональна квадрату потенциала и тогда, согласно (7,16), критическая концентрация электролита увеличивается пропорционально четвертой степени потенциала поверхности: $c_c \sim \Psi_0^4$. Эта закономерность так же наблюдается на практике. Обычно она формулируется в виде критерия Эйлера-Корфа: $\zeta^2/\alpha c = \text{const}$, который эквивалентен соотношению $c_c \sim \Psi_0^4$ при условии, что электрокинетический потенциал ζ и потенциал поверхности Ψ_0 изменяются пропорционально при варьировании устойчивости раствора индифферентным или потенциалоопределяющим электролитом. Это вполне правдоподобно при малых величинах потенциала поверхности. В ряде случаев обнаруживается потеря устойчивости растворов при снижении электрокинетического потенциала до критической величины, равной примерно 25 милливольт, что так же подтверждает определяющую роль потенциала поверхности при его малой величине, поскольку при его уменьшении рано или поздно будет достигнуто критическое значение потенциала. Характерное значение критической концентрации 1-1 валентного электролита равно примерно 0,1 моль/литр.

Упомянутые выше эмпирические правила коагуляции являются результатом обобщения и усреднения данных, полученных разными авторами, на разных коллоидных растворах. При этом и признаки начала коагуляции при увеличении концентрации электролита были разными у разных авторов. Коагуляция обычно проявляет себя в помутнении растворов, иногда в изменении окраски, а иногда только в появлении осадка. Учитывая это можно считать, что теория ДЛФО в целом достаточно хорошо объясняет существующие закономерности коагуляции коллоидных растворов электролитами. Вместе с тем имеется множество фактов аномального с точки зрения теории ДЛФО поведения

коллоидов при действии электролитов: отсутствие корреляции устойчивости и электрокинетического потенциала, сохранение устойчивости при довольно высоких концентрациях электролита (до нескольких моль/литр), сильная задержка начала коагуляции после создания заведомо закритической концентраций коагулятора и другие. Обычно объяснение этих аномалий связывают с наличием сил отталкивания, не учтенных классической теорией устойчивости. К их числу относится легко прогнозируемая и управляемая сила отталкивания адсорбционных слоев ПАВ и полимеров. Часто ссылаются на появление аномальных свойств слоев воды у поверхности частиц. Однако и не прибегая к помощи "аномальных" сил можно устранить ряд несоответствий путем некоторой модификации классической теории.

7.5 Силовая коагуляция и экстремумы функций взаимодействия частиц

Выше было дано обоснование того, почему тепловую коагуляцию следует анализировать с помощью потенциальных кривых. Оно базировалось на представлении о вероятностном механизме преодоления барьера, заимствованном из молекулярной физики. В химии эквивалентом потенциального барьера является энергия активации того или иного процесса. Между тем перенос некоторых понятий молекулярно-кинетической теории на коллоидные объекты не всегда корректен. Критерием корректности является соотношение между длиной элементарного теплового скачка молекулы (или частицы) и расстоянием, на которое необходимо переместиться молекуле (или частице) для преодоления барьера, т.е. шириной барьера. Для молекул средняя длина элементарного теплового скачка – это длина свободного пробега, а ширина барьера может быть принята равной нулю. Иначе говоря, молекуле всегда достаточно одного скачка для преодоления очень узкого барьера. С коллоидными частицами дело обстоит иначе: длина скачков частицы не больше длины свободного пробега молекул в жидкой среде, а ширина барьера соизмерима с толщиной ДЭС, т.е. на порядки больше. Поэтому для прохождения барьера необходимы сотни и тысячи броуновских шагов, причем в нужном направлении. Это означает, что встреча коллоидных частиц по характеру сближения не является столкновением. Скорее она похожа на их медленное сближение под

действием сил притяжения (или противодействия отталкивания). Количественно эти идеи воплощены в теории коагуляции аэрозолей, созданной Н.А. Фуксом и позднее перенесенной на коллоидные растворы. В ней сближение частиц описывается как результат их участия в двух видах движения: диффузии и движения в поле сил взаимного отталкивания (или притяжения). В первом приближении это уменьшает вероятность преодоления потенциального барьера в αa раз:

$$w = 2\alpha a \exp(-\Delta U/kT).$$

В соответствии с этой формулой и приведенными выше качественными суждениями вероятность преодоления барьера растет при уменьшении толщины ДЭС ($1/\alpha$). Влияние размера частиц a менее однозначно, поскольку он входит так же и в величину барьера ΔU . Очевидно, однако, что при $\Delta U=0$ и типичном для суспензий значении $\alpha a \gg 1$ формула дает значение $w = 2\alpha a$, которое ни с каких точек зрения не может считаться разумным. Искать же причину этого несоответствия в рамках теории тепловой коагуляции не имеет смысла, поскольку это явление не характерно для грубодисперсных систем. При равенстве нулю потенциального барьера на силовой кривой сохраняется область преобладания сил отталкивания. Частицы при этом фиксируются в положении минимума потенциальной энергии и по причине своей броуновской неподвижности вероятностный механизм преодоления барьера для них будет исключен. Коагуляция может быть вызвана действием внешних сил: давлением одного слоя частиц на другой в осадке и тому подобное. Условие коагуляции в этом случае вполне очевидно: сила сдвигания частиц должна превысить силовой барьер (максимум силовой кривой взаимодействия).

При любом механизме коагуляции (тепловом или силовом) ее возможность определяется величиной максимума на соответствующих кривых, а прочность сцепления частиц при безбарьерной коагуляции определяется глубиной минимума на тех же кривых. Эти параметры взаимодействия можно вычислить непосредственно, не прибегая к расчету и построению графиков потенциальной и силовой кривой. В точках экстремума функций производная равна нулю, поэтому, дифференцирование уравнений (7.8) и (7.10) дает:

$$\begin{aligned} \alpha B' \exp(-\alpha h) &= A_H/h^2 & \text{или} & & A_H/h &= \alpha h B' \exp(-\alpha h) & (*) \\ \alpha^2 B' \exp(-\alpha h) &= 2 A_H/h^3 & \text{или} & & A_H/h^2 &= (1/2)\alpha h \alpha B' \exp(-\alpha h) \end{aligned}$$

Заменяя с помощью этих равенств величины A_H/h и A_H/h^2 в формулах (7.8) и (7.10), получим значения экстремальных величин энергии U'_x и силы F'_x соответственно:

$$U'_x = B'(1 - \alpha h_e) \exp(-\alpha h_e) \quad (7.8e)$$

$$F'_x = (1/2) \alpha B' (2 - \alpha h_e) \exp(-\alpha h_e) \quad (7.10e)$$

Расстояние h_e в этих формулах является координатой максимума или минимума, которые можно найти решением тех же равенств (*) относительно величины αh . Для этого их удобно представить в иной форме:

$$x^2 \exp(-x) = (1/e)(\alpha/\alpha_c) \quad (7.17u)$$

$$x^3 \exp(-x) = (2/e)(\alpha/\alpha_c) \quad (7.17f)$$

где x положительное число, e - основание натуральных логарифмов и α_c - критическое значение параметра Дебая. Оно возникает здесь при объединении всех констант, фигурирующих в равенствах (*) в единую величину. После решения уравнения (7.17u) или (7.17f) относительно x это число приобретает смысл безразмерной координаты αh_e экстремума энергетической или силовой функции взаимодействия частиц. Решение состоит в подборе величины x , при которой экспоненциально-степенная функция будет равна правой части того или иного уравнения. Обе функции имеют максимум (рис. 7.4), поэтому решения существуют при ограниченном сверху значении функций – меньшем 0,54 для $x^2 \exp(-x)$ и меньшем 1,34 для $x^3 \exp(-x)$. Этих решений два: первое – меньшее 1 и второе большее 2 для экстремумов потенциала, первое - меньшее 2 и второе больше 3 для экстремумов силы. Первые при подстановке в формулы (7.8e) и (7.10e) дают значение максимума, а вторые – минимума потенциальной и силовой функций соответственно. Решения, лежащие в интервале от 1 до 2 для потенциала и в интервале от 2 до 3 для силы, дают отрицательное значение энергии и силы в максимуме. Это значит, что потенциальные или силовые кривые взаимодействия частиц целиком лежат ниже оси абсцисс, хотя и имеют

максимум.

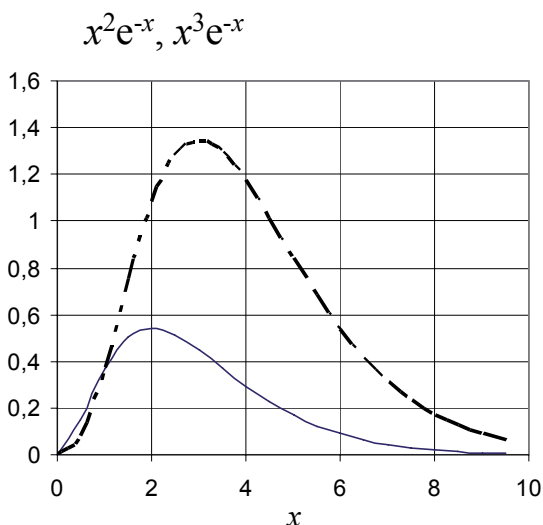


Рис. 7.4

Единственные решения $\alpha h_e=2$ и $\alpha h_e=3$ дают значения функций U' и F' в точке их перегиба, а $\alpha h_e=1$ и $\alpha h_e=2$ для максимумов соответствуют нулевому значению энергетического и силового барьеров, т.е. условию быстрой тепловой коагуляции и самопроизвольной силовой коагуляции, для которой не требуется воздействие внешней силы для сближения частиц. Формулы (7.8е) и (7.10е) дают экстремумы приведенных значений энергии U'_x и силы F'_x . Для вычисления параметров взаимодействия U_x и F_x частиц определенного размера a приведенные значения функций U'_x и F'_x необходимо помножить, в соответствии с формулами типа (7.9) и (7.11), на πa .

7.6 Эффекты смещения плоскости локализации поверхностного заряда

В расчетах молекулярно-электростатического взаимодействия частиц (или плоских поверхностей) принято, что расстояние между противоположными

слоями потенциалопределяющих ионов, которое и определяет силу отталкивания двойных слоев, совпадает с расстоянием между фазовыми границами частиц. Между тем достаточно беглого взгляда на детальную (на молекулярном уровне) картину строения заряженной поверхности, что бы убедиться в несовпадении плоскости адсорбции ионов с межфазной границей. Адсорбция потенциалопределяющих (ПО) ионов является, в сущности, процессом дстройки кристаллической решетки адсорбента (ее анионной или катионной подрешетки при адсорбции анионов или катионов соответственно), поэтому плоскость локализации сорбированных ионов смещена относительно межфазной границы вглубь раствора на расстояние порядка половины периода решетки d , а возможно и на больше. Незавершенная решетка и присутствие в ней преимущественно ионов одного знака не может дать полноценного вклада в молекулярное притяжение частиц. В итоге молекулярное притяжение частиц (поверхностей) определяется расстоянием h между их фазовыми границами, а электростатическое отталкивание – расстоянием $(h-d)$ между плоскостями адсорбции ионов, поскольку потенциал именно этих плоскостей входит в константу электростатического отталкивания. Разница этих расстояний d , как уже отмечалось, должна быть порядка периода кристаллической решетки вещества, служащего дисперсной фазой. Таким образом, в дополнение к энергии специфической адсорбции ионов появляется еще один специфический для каждого вещества параметр – период решетки (или среднее межмолекулярное расстояние в аморфном веществе), определяющий структуру плотной части ДЭС и его эффективность как фактора устойчивости дисперсной системы. Период решетки пренебрежимо мал в сравнении с толщиной двойного слоя, поэтому сделанное уточнение может показаться малозначительным. На самом деле оно радикально меняет всю картину влияния электролитов на устойчивость дисперсной системы [3].

С учетом разницы в расстояниях между фазовыми границами и плоскостями адсорбции ПО ионов уравнение молекулярно-электростатического взаимодействия будет иметь следующий вид:

$$U' = B' \exp[-\alpha(h-d)] - A_H/h \quad (7.18)$$

Введя новую константу отталкивания $B'' = B' \exp(\alpha d)$ ту же формулу можно представить в привычном виде:

$$U' = B'' \exp(-\alpha h) - A_H / h \quad (7.19)$$

Аналогичным образом или дифференцированием выражения (7.19) по h получается формула для приведенной силы взаимодействия частиц:

$$F' = \alpha B'' \exp(-\alpha h) - A_H / h^2 \quad (7.20)$$

Одинаковая структура новых и прежних формул (7.8), (7.10) означает, что условие тепловой коагуляции и уравнения для нахождения экстремумов потенциальной и силовой функций так же сохраняют прежний вид:

$$\alpha \geq B'' / e A_H \quad (7.21)$$

Однако это уже не формула, а уравнение, которое следует решить относительно параметра Дебая α , поскольку он входит и в новую константу отталкивания $B'' = B' \exp(\alpha d)$, так что:

$$\alpha = \exp(\alpha d) B' / e A_H \quad (7.21B)$$

Введя обозначение $x = \alpha d$, и учитывая, что $B' / e A_H = \alpha_c$ – это классическая величина критического параметра Дебая при $d=0$, уравнению можно придать удобный для решения вид:

$$x \exp(-x) = \alpha_c d \quad (7.22)$$

Оно похоже на те, что использовались в предыдущем параграфе при исследовании функций взаимодействия на экстремумы и решаются тем же способом. При заданном смещении d задача сводится к подбору величины x , при которой будет удовлетворяться условие неравенства или равенства при

нахождении критического значения величины x . Значение x , являющееся решением уравнения (7.22), будет далее обозначаться символом x^* . Соответственно, новое критическое значение параметра Дебая $\alpha^* = x^*/d$.

Левая часть уравнения (7.22) имеет максимум равный $1/\epsilon$ при $x=1$. Это означает, что решения существуют только в том случае, когда значение правой части не превышает величины $1/\epsilon$, т.е. при условии $1/\epsilon \geq \alpha_c d$. Иначе говоря, если смещение d плоскости адсорбции ПО ионов превысит величину $1/\epsilon \alpha_c$, то условие коагуляции не может быть выполнено, т.е. необратимая коагуляция не может быть вызвана увеличением концентрации электролита. Мартынов и Муллер [4] предсказали такой же эффект, предполагая, что отталкивание частиц определяется не потенциалом поверхности, а потенциалом плотной части двойного электрического слоя. Некоторые дисперсные системы ведут себя именно таким образом и классифицируются как лиофильные или "аномальные" с точки зрения классической теории устойчивости. В самом названии фундаментальных трудов по теории устойчивости [2] подчеркивается, что она относится только к лиофобным (необратимым) коллоидам. На самом деле именно в рамках этой теории можно определить смысл понятие "лиофильная дисперсная система" и сформулировать критерии лиофильности. Это система, на частицах которой смещение плоскости локализации поверхностного заряда превышает критическую величину $1/\epsilon \alpha_c$. Ее поведение при различных концентрациях электролита так же предсказуемо, как и поведение лиофобной системы.

Уравнение (7.22) в силу чисто математических причин становится непригодным для нахождения критического значения параметра Дебая при $d=0$. Однако в первоначальном виде (7.21B) оно сохраняет работоспособность и сводится к тривиальной формуле (7.15).

Условие $d > 1/\epsilon \alpha_c$ невозможно вызвать коагуляцию дисперсной системы введением электролита эквивалентно условию:

$$d > A_H / B' \quad (7,23)$$

Если немного изменит форму записи

$$B' > A_H / d \quad (7.24)$$

то становится ясным его физический смысл: коагуляция невозможна потому, что на расстоянии равном величине d энергия отталкивания частиц превышает энергию их притяжения при любой толщине двойного слоя. Действительно, непосредственно из формулы (7.18) следует, что независимо от α при $h=d$ $U=B'-A_H/d$, поэтому в силу соотношения (7.24) всегда $U>0$, т.е. преобладает отталкивание. Максимум потенциальной кривой тем выше, чем больше смещение d . На рисунке 7.5 показаны потенциальные кривые взаимодействия частиц при разных (0, 1, 2 нм) смещениях плоскости локализации поверхностного заряда и постоянной концентрации электролита, равной классическому значению порога коагуляции при нулевом смещении. Значения других параметров, соответствующих этим кривым, приведены в параграфе 7.8 “Решение типовых задач”, задачи 1 и 2.

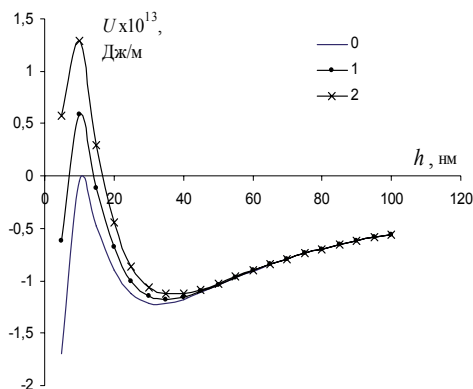


Рис. 7.5

Экстремумы функций взаимодействия частиц - энергии U'_x и силы F'_x при произвольной величине параметра Дебая (концентрации электролита) можно искать, не прибегая к предварительному вычислению его критического значения. Независимой переменной при этом будет безразмерное расстояние $x \equiv \alpha h$. Как уже отмечалось, при смещении плоскости адсорбции ПО ионов структура формул для нахождения экстремумов энергии U'_x и силы F'_x останется прежней:

$$U'_x = B'' \exp(-x^*)(1 - x^*) \quad (7.25)$$

$$x^2 \exp(-x) = \alpha A_H / B'' \quad (7.26)$$

$$F'_x = (1/2) \alpha B'' \exp(-x^*)(2 - x^*) \quad (7.27)$$

$$x^3 \exp(-x) = 2\alpha A_H / B'' \quad (7.28)$$

Здесь $x^* = \alpha h_e$ - корни уравнений (7.26) и (7.28). Если предварительно вычислено критическое значение параметра α^* , то в правых частях этих уравнений может быть произведена эквивалентная замена:

$$\alpha A_H / B'' = e^{-1}(\alpha / \alpha^*), \quad 2\alpha A_H / B'' = 2e^{-1}(\alpha / \alpha^*),$$

после чего они будут выглядеть так же как уравнения (7.18e) и (7.19e) для экстремумов классических кривых ДЛФО. Разумеется, что, как и прежде, приведенные значения экстремальных точек U'_x и F'_x следует при необходимости пересчитать к значениям энергии $U_x = \pi a U'_x$ и силы $F_x = \pi a F'_x$ для частиц конкретного размера a .

Силовая коагуляция частиц, о которой в предыдущем параграфе было упомянуто, произойдет при положительном значении максимума силы взаимодействия F'_{max} , если внешняя сила, вынуждающая частицы сближаться, превысит максимум отталкивания. При нулевой величине F'_{max} коагуляция происходит при любом соприкосновении частиц. Это могут быть броуновские столкновения частиц, их контакт в осадке на дне сосуда или на поверхности электрода при электрофоретическом осаждении.

Согласно (7.27) максимум силы отталкивания равен нулю при $\kappa h_e = 2$ или при $h_e = 2/\alpha$. Подставляя эти значения в формулу (7.27) получим условие силовой коагуляции: $\alpha B''/e^2 = \alpha^2 A_H / 4$ или

$$\alpha = 4B''/e^2 A_H \quad (7.29)$$

Выразив B'' через классическую константу отталкивания B' , как и в случае тепловой коагуляции, получим уравнение

$$x \exp(-x) = 4B' d / e^2 A_H \quad (7.30)$$

в котором снова $x = \varkappa d$, а критическое значение параметра Дебая находится из первого корня x^* этого уравнения: $\varkappa^* = x^* / d$.

Максимум левой части уравнения (7.30) равен, как уже отмечалось, $1/e$, поэтому самопроизвольная силовая коагуляция (т.е. без воздействия внешней силы, превышающей силовой барьер) становится невозможной при условии, что

$$d \geq e A_H / 4B' \quad (7.31)$$

или

$$B' \geq (e/4) A_H / d \quad (7.32)$$

Из сравнения формулы (7.23) и (7.31) видно, что для предотвращения самопроизвольной необратимой силовой коагуляции плоскость адсорбции ПО ионов должна быть отодвинута от межфазной границы на расстояние меньшее в $(e/4)$ раз чем при тепловой коагуляции. Под самопроизвольной силовой коагуляцией имеется в виду коагуляция, не требующая воздействия на частицы внешней силы, заставляющей их сближаться. На самом деле если есть сближение, то есть и ответственная за него сила. В частности, образование осадков подразумевает, что это сила их тяжести $F_g = mg$, где $m = \Delta \rho v$ – масса частицы и g ускорение силы тяжести, причем масса учитывает поправку на закон Архимеда путем умножения объема частицы v на разницу плотностей $\Delta \rho$ дисперсной фазы и среды. Точно так же не бывает тепловых столкновений с нулевой кинетической энергией, что предполагает классическое условие $\Delta U = 0$ быстрой необратимой тепловой коагуляции. Заметим, что величины ΔU и U_{max} эквивалентны.

Описание коагуляции как одного из важнейших процессов, протекающих в дисперсных системах, не сводится к выяснению условий, при которых частицы будут или не будут слипаться и с какой силой они сцепляются при слипании. Теория ДЛФО и приведенные выше дополнения к этой теории отвечает только на вопрос о результате столкновения (сближении) двух частиц, однако в реальности явление коагуляции не заканчивается попарным слипанием частиц. Коагуляция ведет к образованию флоккул – объектов из большого числа

слипшихся воедино частиц. Флокулы, так же как и частицы участвуют в тепловом движении и оседании в поле сил тяжести, они так же сталкиваются между собой и участвуют в коагуляции, образуя все более сложные и крупные флокулы. Процесс этот в принципе не ограничен во времени. Очевидно, что сколь угодно полное и точное описание элементарного акта коагуляции – слипания двух частиц не способно выразить те изменения состояния системы, которые могут произойти в ней за достаточно большое время. Для этого необходимо знание структуры флокул и всей дисперсной системы (см. главы 9 и 11).

7.7 Устойчивость многокомпонентных суспензий

В технологической практике часто приходится иметь дело с суспензиями, дисперсная фаза которых состоит из частиц различной химической природы, например из смеси частиц песка и глины. Подобные дисперсные системы будем далее характеризовать, как системы с многокомпонентной дисперсной фазой. С точки зрения устойчивости наиболее существенным их отличием от однокомпонентных суспензий является то, что частицы разной химической природы в общей дисперсионной среде обычно имеют различный по величине или даже по знаку электрический потенциал поверхности. Достаточно очевидно, что наличие у частиц противоположного по знаку заряда приведет к тому, что электрические силы их взаимодействия уже не будут препятствовать коагуляции суспензии, наоборот – они будут способствовать коагуляции. Неизбежность коагуляции не означает, что вмешательство в ход этого процесса бесполезно и регулирование его в желательном направлении невозможно. Детально вопросы эволюции коагулирующих взвесей и средства ее регулирования рассматриваются в главе 9. Здесь же обратим внимание на важные особенности многокомпонентных систем, в том числе способные повлиять на ход процесса коагуляции и конечное состояние взвеси. Коагуляция, при которой происходит слипание частиц различной химической природы, получила название "гетерокоагуляция".

Прежде всего, следует иметь в виду, что электростатическое взаимодействие частиц гарантировано сводится к отталкиванию только при равном потенциале поверхности двух взаимодействующих частиц. В случае одноименного по знаку, но разного по величине потенциала электростатическое

взаимодействие неоднозначно – на больших (по сравнению с толщиной двойного слоя) расстояниях оно положительно (частицы отталкиваются), а на малых расстояниях знак сил меняется, т.е. одноименно заряженные частицы притягиваются. Физическая природа обращения знака электростатического взаимодействия одноименно заряженных частиц проста: она та же что и природа притяжения легких предметов "наэлектризованным" телом – это индукционное взаимодействие сильно заряженного и незаряженного тела. Достаточно очевидно, что если "незаряженное тело" на самом деле окажется слабо заряженным одноименно, то это не устранил индукционного взаимодействия. Нечто подобное происходит и при взаимодействии двойных электрических слоев. Полное количественное описание гетеровзаимодействия приводится в книге Б.В. Дерягина с соавторами [1].

Для технологии основной интерес представляют поздние стадии процесса коагуляции, когда из первичных частиц образуются крупные составные частицы – флоккулы коагулята. На этих стадиях электрическое состояние составных гетерогенных частиц является неопределенным и непредсказуемым, поэтому теория гетеровзаимодействий не может быть использована. Фактически только этап образования двойников из первичных частиц разной химической природы контролируется теми значениями заряда и потенциала, которые приписываются первичным частицам. Он, как отмечалось, не представляет значительного технологического интереса, поэтому далее будут обозначены только

принципиальные вопросы взаимодействия неодинаково заряженных плоских поверхностей. В качестве меры интенсивности взаимодействия принята величина расклинивающего давления Π , т.е. удельной (на единицу площади) силы взаимодействия. Ранее уже отмечалось, что во многих случаях силовая функция взаимодействия частиц предпочтительней, чем потенциальная функция. Расклинивающего давления одинаково заряженных поверхностей

$$\Pi = \varepsilon \varepsilon_0 (\varphi \Psi_s)^2 / [\text{ch}(\varphi h) + 1] \quad (7.33)$$

получается дифференцированием выведенной ранее формулы (6.14) для энергии взаимодействия слабо и одинаково заряженных поверхностей.

Соответствующая формула для поверхностей с разными величинами потенциалов поверхности Ψ_1 и Ψ_2 имеет следующий вид:

$$P = \varepsilon \varepsilon_0 \alpha^2 [2 \Psi_1 \Psi_2 \operatorname{ch}(\alpha h) - (\Psi_1^2 + \Psi_2^2)] / \operatorname{sh}^2(\alpha h) \quad (7.34)$$

При разноименном заряде поверхностей эта формула всегда дает их притяжение, а при одноименном, но разном по величине – притяжение на расстояниях меньших величины h_0 , определяемой из условия

$$\operatorname{ch}(\alpha h_0) = (\Psi_1^2 + \Psi_2^2) / 2 \Psi_1 \Psi_2 \quad \text{или}$$

$$\alpha h_0 = \ln(\Psi_2 / \Psi_1) \quad \text{при} \quad \Psi_2 / \Psi_1 > 1 \quad (7.35)$$

и отталкивание – на больших расстояниях. Максимум отталкивания

$$P_{\max} = \varepsilon \varepsilon_0 (\alpha \Psi_1)^2 \quad (7.36)$$

при этом определяется только величиной меньшего из двух потенциалов Ψ_1 , а расстояние h_{\max} , на котором достигается максимальная величина отталкивания, уравнением

$$\operatorname{ch}(\alpha h_{\max}) = \Psi_2 / \Psi_1 \quad (7.37)$$

Легко убедиться, что при одинаковых по величине потенциалах эта формула сводится к формуле (7.33).

При произвольном потенциале поверхности (в том числе, большом) в растворе симметричного электролита с концентрацией c и зарядовым числом ионов z

$$P_{\max} = 4cRT \operatorname{sh}^2(zF\Psi_1/2RT) \quad (7.38)$$

Наиболее важные особенности поведения многокомпонентных суспензий обусловлены тем, что оно в сильной мере зависит от соотношения концентраций компонентов дисперсной фазы и от соотношения размеров частиц разной химической природы.

Влияние электролитов на состояние гетерогенных взвесей так же сильно отличается от их влияние на обычные – однофазные дисперсные системы. Увеличение концентрации электролита, как и в случае одинаково заряженных частиц, ослабляет их электростатическое взаимодействие, но в случае разноименно заряженных частиц это ведет к повышению устойчивости дисперсной системы. В принципе этим путем может быть достигнуто состояние полной устойчивости смеси против коагуляции благодаря тому, что в случае частиц различной химической природы возможно обращение знака их молекулярного взаимодействия. Такая возможность предоставляется, если энергия взаимодействия частиц со средой больше, чем энергия молекулярного взаимодействия разных по природе веществ многокомпонентной системы. Разумеется, что при этом концентрация электролита должна быть не настолько высокой, что бы вызвать обычную (гомогенную) коагуляцию одного из компонентов системы. Одновременное выполнение всех этих требований, скорее всего, достижимо только в исключительных случаях и потому указанный путь регулирования свойств многокомпонентных смесей не представляет большого интереса. Более обещающим является путь, связанный с влиянием соотношения компонентов, имеющих разный по знаку потенциал, на коагуляцию смеси.

С точки зрения устойчивости смеси определяющим является не столько соотношение концентраций компонентов, сколько соотношение их поверхностных зарядов. Заряд компонента Q_i пропорционален его поверхности $m_i A_i$

$$Q_i = m_i A_i C_i \Psi_i$$

где m_i – массовая концентрация компонента, A_i – его удельная поверхность и C_i – электрическая емкость двойного слоя на поверхности частиц i -того вида.

Наименее благоприятна ситуация, когда концентрации, дисперсности и емкости компонентов близки по величине. В этом случае на каждую частицу одного знака приходится одна частица противоположного и равного по величине знака. Попарное слипание частиц противоположного знака приведет к образованию в

целом электронейтральных двойников и к дальнейшему развитию процесса коагуляции двойников в лучшем случае по сценарию коагуляции нейтральных частиц. Этот "лучший случай" предполагает, что в двойнике происходит взаимная нейтрализация зарядов частиц, что весьма сомнительно. Более реалистично предполагать, что слипшиеся частицы полностью сохранят свое исходное зарядовое состояние и, следовательно, образуют электрический диполь, момент которого $M = 4\pi a^3 C \Psi$ определяется параметрами частицы с меньшей величиной заряда $Q = 4\pi a^2 C \Psi$. Предположение основано на том, что потенциал поверхности компонента в некоторой среде не зависит от наличия в ней других компонентов и в известной мере – от их взаимного расположения (наличия контактов между частицами). Некоторые изменения электрического состояния частиц безусловно происходят в зоне их контакта, но влиянием этого фактора в первом приближении можно пренебрегать.

Образование гигантских (по молекулярным меркам) диполей существенно усиливает коагуляцию за счет диполь-дипольного притяжения двойников.

Ситуация наиболее благоприятна для получения устойчивой к коагуляции смеси, когда дисперсность и заряд одного из компонентов существенно больше, чем другого. Иначе говоря, один из компонентов представлен крупными частицами, а другой - частицами малых размеров и их концентрация такова, что суммарный заряд мелких частиц больше заряда грубодисперсного компонента. Такое соотношение может быть легко создано даже при малой плотности поверхностного заряда у мелких частиц. В этом случае мелкие частицы налипают на поверхность крупных сплошным слоем, создавая толстый защитный слой, препятствующий дальнейшему прилипанию мелких частиц и слипанию крупных. Таким образом, процесс коагуляции прекращается (эффект гетеростабилизации). Механизм гетеростабилизации многокомпонентных систем достаточно универсален и не обязательно связан с различием электрических свойств частиц. Стабилизация взвеси крупных частиц мелкими характерна для эмульсий (стабилизация эмульсий порошками), смесей магнитных дисперсных материалов. Общеизвестно стабилизирующее действие мицеллярных растворов ПАВ (защитных коллоидов), а так же полимеров, которое так же может быть интерпретировано описанным выше способом.

Коагуляция, если она не прерывается за счет гетеростабилизации, не ограничивается образованием двойников, тройников и так далее. Процесс

укрупнения частиц в определенном смысле ничем не ограничен и ведет к образованию очень крупных, видимых невооруженным взглядом хлопьев (флокул). Практический интерес представляет эта – поздняя стадия коагуляции, поскольку именно она определяет конечную структуру взвеси и ее технологические свойства. Рассмотренные выше примеры показывают, что в зависимости от рецептурных и геометрических характеристик смеси после начального этапа коагуляции может наступить и ускорение этого процесса (при образования двойников-диполей) и его полное торможение (гетеростабилизация) и, очевидно, все промежуточные варианты развития процесса. По этой причине расчет взаимодействия составных частиц сохраняет актуальность. Однако, как уже отмечалось, этот расчет невозможен, поскольку не известно какой потенциал "поверхности" следует приписать флокуле даже в том случае, когда точно известно число и характер взаимного расположения первичных частиц разной химической природы в такой флокуле. Вместе с тем можно рассчитывать, что если процесс гетерокоагуляции запущен, то он, за исключением случаев гетеростабилизации, не прервется и на поздних этапах коагуляции. Ход этого процесса в сущности не зависит от количественных характеристик взаимодействия флокул. Важно лишь, преобладание сил взаимного притяжения флокул и поэтому он мало чем будет отличаться от коагуляции однокомпонентных суспензий (см. главы 13, 14, 15).

7.8 Решение типовых задач

7.8.1 Рассчитать и построить потенциальные кривые взаимодействия сферических частиц при двух концентрациях индифферентного 1-1 валентного электролита: первая c_1 – критическая, вторая – c_2 в четыре раза меньше. Потенциал поверхности частиц $\Psi_s = -35$ мВ, радиус $a = 3 \cdot 10^{-6}$ м. Константа молекулярного притяжения дисперсной фазы (константа Гамакера) $A_H = 5,6 \cdot 10^{-21}$ Дж. Константа молекулярного притяжения дисперсной фазы (константа Гамакера) $A_H = 5,6 \cdot 10^{-21}$ Дж [6]. Температура $T = 293$ К. В ряде случаев [5] вместо константы Гамакера удобнее задавать критическую концентрацию электролита.

В расчетах потребуются следующие физико-химические константы:

Число Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^7$ Кл/кэв

Газовая постоянная $R = 8310$ Дж/(кмоль.К)

Диэлектрическая постоянная $\epsilon_0=8,85\cdot 10^{-12}$ Ф/м

Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon=81$

Кроме того, полезно предварительно вычислить универсальные константы теории ДЭС и ДЛФО:

Константу Дебая для раствора 1-1 валентного электролита ($z=1$)

$$k_D=zF(2/\epsilon\epsilon_0RT)^{1/2}=9,65\cdot 10^7 [2/(81\cdot 8,85\cdot 10^{-12}\cdot 8310\cdot 293)]^{1/2}=3,27\cdot 10^9 \text{ (мЗ/кмоль)}^{1/2}/\text{м}$$

Предельное значение константы отталкивания

$$B^*=32\epsilon\epsilon_0(RT/zF)^2=32\cdot 81\cdot 8,85\cdot 10^{-12}\cdot (8310\cdot 293/9,65\cdot 10^7)^2=1,46\cdot 10^{-11} \text{ Дж/м.}$$

Далее следует расчет констант взаимодействия частиц при заданных условиях.

При заданном потенциале поверхности $-35\cdot 10^{-3}$ В безразмерная энергия $w=F\psi_s/RT$ одновалентных ионов вблизи поверхности будет (по модулю):

$$w=9,65\cdot 10^7\cdot |-35\cdot 10^{-3}|/(8310\cdot 293)=1,39$$

Соответствующее ей значение функции $\gamma=[1-\exp(-w/2)]/[1+\exp(-w/2)]$ равно

$$\gamma=[1-\exp(-1,39/2)]/[1+\exp(-1,39/2)]=0,33$$

Приведенная константа отталкивания при заданном потенциале $B^*=B^*\gamma^2$ будет, следовательно:

$$B^*=1,46\cdot 10^{-11}\cdot 0,33^2=1,62\cdot 10^{-12} \text{ Дж/м.}$$

Критическая величина параметра Дебая

$$\alpha_c=B^*/eA_n=1,62\cdot 10^{-12}/[\exp(1)\cdot 5,6\cdot 10^{-21}]=1,07\cdot 10^8 \text{ м}^{-1}.$$

При использовании в расчетах числа e целесообразно вместо его численного значения ограниченной точности (например, $e=2,718$) пользоваться экспоненциальной функцией от единицы $\exp(1)$, которая, соответственно возможностям используемого вычислительного устройства, дает число e с предельно возможной точностью для данного устройства, например, 2,71828. Использование приближенного значения чревато тем, что вместо нулевой величины потенциального барьера, которая должна получаться при критической концентрации электролита, вычисления дадут отличную от нуля величину. Вдали от критической концентрации некоторая неточность вычислений практически незаметна.

Критическая величина параметра α позволяет вычислить соответствующую ей критическую концентрацию электролита

$$c_c = (\alpha_c / k_D)^2 = (1,07 \cdot 10^7 / 3,27 \cdot 10^9)^2 = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль/литр,}$$

вторую указанную в задании концентрацию

$$c_2 = 1,07 \cdot 10^{-3} / 4 = 2,6710^{-4} \text{ моль/литр}$$

и соответствующее ей значение параметра Дебая

$$\alpha_2 = k_D(c_2)^{1/2} = 3,27 \cdot 10^9 (2,6710^{-6})^{1/2} = 5,34 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}.$$

Значение параметра Дебая при первой заданной концентрации электролита равно, естественно, его критической величине:

$$\alpha_1 = 1,07 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$$

После расчета константы отталкивания частиц заданного размера a

$$B = \pi a B^* = \pi \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot 1,62 \cdot 10^{-12} = 1,53 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$$

и константы притяжения частиц

$$A = \pi a A_H = \pi \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot 5,6 \cdot 10^{-21} = 5,28 \cdot 10^{-26} \text{ Дж} \cdot \text{м}$$

можно приступить к нахождению зависимости энергии взаимодействия частиц U от расстояния h между ними $U = U_c + U_m$, где $U_c = B \exp(-\alpha h)$ – электростатическая и $U_m = -A/h$ – молекулярная составляющие взаимодействия. Для этого необходимо задать серию расстояний между частицами в подходящем диапазоне. Его выбор основан на том, что важные параметры потенциальных кривых (величины и координаты максимума и минимума) находятся в интервале безразмерных расстояний αh , в пределах от 0.5 до 5-8. Их и следует задавать в качестве независимой переменной, а для последующего перехода к расстояниям использовать формулу $h = \alpha h / \alpha$.

Расчеты взаимодействия по приведенным формулам дают заметную погрешность при $\alpha h < 1$, которая, однако, не превышает 30% при даже при $\alpha h = 0$. Результаты расчетов представлены ниже в таблице 7.1 и на графиках рис. 7.6.

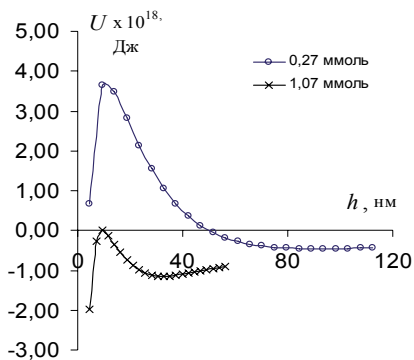


Рис. 7.6

Таблица 7.1

αh	$h, \text{ нм}$	$U_3 \cdot 10^{18},$ Дж	$U_M \cdot 10^{18},$ Дж	$U \cdot 10^{18},$ Дж	$h, \text{ нм}$	$U_M \cdot 10^{18},$ Дж	$U \cdot 10^{18},$ Дж
$C_2 = 0,267 \text{ ммоль}, \alpha_2 = 5,34 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$					$C_1 = 1,07 \text{ ммоль}, \alpha_1 = 1,07 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$		
0,00	0	15,31			0		
0,25	5	11,92	-11,26	0,66	2	-22,53	
0,50	9	9,29	-5,63	3,65	5	-11,26	-1,98
0,75	14	7,23	-3,75	3,48	7	-7,51	-0,28
1,00	19	5,63	-2,82	2,82	9	-5,63	0,00
1,25	23	4,39	-2,25	2,13	12	-4,51	-0,12
1,50	28	3,42	-1,88	1,54	14	-3,75	-0,34
1,75	33	2,66	-1,61	1,05	16	-3,22	-0,56
2,00	37	2,07	-1,41	0,66	19	-2,82	-0,74
2,25	42	1,61	-1,25	0,36	21	-2,50	-0,89
2,50	47	1,26	-1,13	0,13	23	-2,25	-1,00
2,75	52	0,98	-1,02	-0,05	26	-2,05	-1,07
3,00	56	0,76	-0,94	-0,18	28	-1,88	-1,12
3,25	61	0,59	-0,87	-0,27	30	-1,73	-1,14
3,50	66	0,46	-0,80	-0,34	33	-1,61	-1,15
3,75	70	0,36	-0,75	-0,39	35	-1,50	-1,14
4,00	75	0,28	-0,70	-0,42	37	-1,41	-1,13
4,25	80	0,22	-0,66	-0,44	40	-1,33	-1,11
4,50	84	0,17	-0,63	-0,46	42	-1,25	-1,08
4,75	89	0,13	-0,59	-0,46	45	-1,19	-1,05
5,00	94	0,10	-0,56	-0,46	47	-1,13	-1,02

7.8.2 Исследовать влияние смещения d плоскости локализации заряда на взаимодействие частиц при критической концентрации электролита и тех же условиях, что и в задаче 7.8.1.

Размер частиц не является определяющим параметром и потому ниже приводятся результаты решение задачи в безразмерном по отношению к радиусу частиц виде, т.е. энергия отталкивания и притяжения вычислялась по формулам

$U_e^* = B \cdot \exp[-\alpha(h-d)]$ и $U_m^* = -A_H/h$ соответственно. В остальном ход вычислений тот же, что и в задаче 7.8.1. Результаты представлены в таблице 7.2. Соответствующие ей графики были показаны ранее на рисунке 7.5.

Таблица 7.2

$d, \text{ нм}$	0	1	2
$h, \text{ нм}$	$U \times 10^{13}, \text{ Дж/м}$		
5	-1,696	-0,620	0,577
10	-0,040	0,589	1,290
15	-0,480	-0,112	0,297
20	-0,897	-0,682	-0,442
25	-1,127	-1,001	-0,860
30	-1,215	-1,142	-1,060
35	-1,219	-1,176	-1,128
40	-1,177	-1,152	-1,124
45	-1,114	-1,099	-1,083
50	-1,044	-1,035	-1,025
55	-0,974	-0,968	-0,963
60	-0,907	-0,904	-0,901
65	-0,846	-0,845	-0,843
70	-0,791	-0,790	-0,789
75	-0,741	-0,741	-0,740
80	-0,697	-0,697	-0,696
85	-0,657	-0,657	-0,657
90	-0,621	-0,621	-0,621
95	-0,589	-0,589	-0,589
100	-0,560	-0,560	-0,560

Для преобразования приведенных в таблице значений энергии к виду, соответствующему определенному размеру частиц a достаточно умножить их на πa . Они относятся к постоянной концентрации электролита, являющейся критической только при нулевой величине смещения плоскости локализации поверхностного заряда. Как это видно из представленных потенциальных кривых, при отличном от нуля смещении та же концентрация уже не является критической. Потенциальная кривая на графике рис. 7.5 при нулевом уровне смещения идентична таковой при критической концентрации электролита на рис. 7.6 за исключением порядка и размерности энергий, отличающихся в πa раз.

7.8.3 Найденный экспериментально порог коагуляции коллоидного раствора c^* оказался в 2 раза больше теоретической величины критическая концентрация электролита c_c . Все остальные параметры те же что в задаче 1. Какое смещение плоскости локализации поверхностного заряда может дать такой эффект?

При известных величинах $\alpha_c = k_D(c_c)^{1/2}$ и $\alpha^* = k_D(c^*)^{1/2}$ уравнение (7.22) $\alpha^* d \exp(-\alpha^* d) = \alpha_c d$ упрощается до формулы $\alpha^*/\alpha_c = \exp(\alpha^* d)$, откуда $d = \ln(\alpha^*/\alpha_c) / \alpha^* = (1/2) \ln(c^*/c_c) / [(2)^{1/2} \alpha_c] = (1/2) \ln(2) / (1,44 \cdot \alpha_c) = 0,245 / \alpha_c$. При найденной в задаче 1 величине $\alpha_c = 1,07 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ $d = 0,245 / 1,07 \cdot 10^8 = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

7.8.4 Найти величины экстремумов энергии и силы взаимодействия частиц и их координаты на оси расстояний при тех же условиях, что и в задаче 7.8.1.

При критической концентрации электролита $\alpha = \alpha_c$, так что значение правой части $(\alpha / \alpha_c) \cdot e$ экспоненциально-степенного (ЭС) уравнения (7.17u) равно $1/e = 0,368$. Ему соответствуют два корня этого уравнения: $x_1 = 1$ и $x_2 = 3,51$. Проще всего их найти с помощью графика ЭС функции $x^2 \exp(-x)$ (рис. 7.4) - провести прямую параллельную оси x на уровне значения правой части уравнения (0,368 в данном случае), координаты x точек пересечения прямой и ЭС функции и есть корни уравнения. Первый x_1 соответствует максимуму U'_{\max} энергии взаимодействия частиц, а второй x_2 – минимуму U'_{\min} . Сами значения этих энергий получаются при подстановке x_1 и x_2 в формулы (7.8u):

$$U'_{\max} = B'(1-x_1)\exp(-x_1) = 1,62 \cdot 10^{-12} \exp(-1)(1-1) = 0$$

$$U'_{\min} = B'(1-x_2)\exp(-x_2) = 1,62 \cdot 10^{-12} \exp(-3,51)(1-3,51) = -1,22 \cdot 10^{-13} \text{ Дж/м}$$

Это приведенные значения энергий. Они удобны тем, что размер частиц не влияет на результаты и ход расчетов. Экстремумы для частиц указанного в задаче 1 размера получаются умножением приведенных значений на πa :

$$U_{\max} = \pi a U'_{\max} = 0$$

$$U_{\min} = \pi a U'_{\min} = \pi \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot (-1,22 \cdot 10^{-13}) = -1,15 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Соответствующие им координаты h_{\max} и h_{\min} – делением корней и на параметр Дебая при заданной концентрации, в данном случае на α_c :

$$h_{\max} = x_1 / \alpha_c = 1 / 1,07 \cdot 10^8 = 9,37 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

$$h_{\min} = x_2 / \alpha_c = 3,51 / 1,07 \cdot 10^8 = 3,39 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

Результаты аналогичных операций при концентрации электролита 0,267 ммоль/литр сведены в таблицу 7.3.

Сейчас можно сравнить полученные значения с параметрами потенциальных кривых (рис. 7.6). Как и следовало ожидать, в пределах точности вычислений они совпадают.

Поиск экстремумов силы взаимодействия частиц отличается только тем, что используется уравнение (7.17f) и формула (7.10e) вместо уравнения (7.17u) и формулы (7.8e). Результаты вычислений сведены в таблицу 7.4.

Таблица 7.3.

Концентрация электролита	$0,267 \cdot 10^{-4}$ моль/литр
Параметр Дебая	$5,34 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
$(\alpha' / \alpha_c) / e$	0,184
x_1	0,572
U'_{\max}	$7,18 \cdot 10^{-13}$ Дж/м
U_{\max}	$3,7 \cdot 10^{-18}$ Дж
h_{\max}	$1,36 \cdot 10^{-8}$ м
x_2	4,85
U'_{\min}	$-4,9 \cdot 10^{-14}$ Дж/м
U_{\min}	$-4,61 \cdot 10^{-19}$ Дж
h_{\min}	$9,09 \cdot 10^{-8}$ м

Таблица 7.4

Концентрация электролита	$1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/литр	$0,267 \cdot 10^{-4}$ моль/литр
Параметр Дебая	$1,07 \cdot 10^8$ м ⁻¹	$5,34 \cdot 10^7$ м ⁻¹
$(\alpha' / \alpha_c) / e$	0,736	0,368
x_1	1,48	1,0
F^*_{\max}	$1,03 \cdot 10^{-5}$ Н/м	$1,59 \cdot 10^{-5}$ Н/м
F_{\max}	$9,7 \cdot 10^{-11}$ Н	$1,50 \cdot 10^{-10}$ Н
h_{\max}	$1,39 \cdot 10^{-8}$ м	$1,88 \cdot 10^{-8}$ м
x_2	5,32	6,71
F^*_{\min}	$-1,41 \cdot 10^{-6}$ Н/м	$-2,49 \cdot 10^{-7}$ Н/м
F_{\min}	$-1,33 \cdot 10^{-11}$ Н	$-2,34 \cdot 10^{-12}$ Н
h_{\min}	$4,99 \cdot 10^{-8}$ м	$12,6 \cdot 10^{-8}$ м

Величины силового барьера и силовой ямы полезно сопоставить с величинами типичных внешних сил, действующих на частицы – силы тяжести F_g и гидродинамической силы F_s . Первая определяется размером частицы a и плотностями дисперсной фазы ρ и дисперсионной среды ρ_0 . Например, при $\rho = 5,56 \cdot 10^3$, $\rho_0 = 10^3$ кг/м³ и $a = 3 \cdot 10^{-6}$ м:

$$F_g = (4/3)\pi a^3(\rho - \rho_0)g = (4/3)\pi \cdot (3 \cdot 10^{-6})^3 (5,56 \cdot 10^3 - 10^3) \cdot 9,81 = 5,06 \cdot 10^{-12} \text{ Н, что}$$

примерно на порядок меньше силового барьера $F_{\max} = 9,7 \cdot 10^{-11}$ Н даже при критической концентрации электролита. Это может означать, что осадок не будет "слеживаться" – сила давления верхнего слоя частиц на нижний недостаточна для преодоления силового барьера и установления прямого контакта частиц, прочность которого в рамках теории ДЛФО бесконечно велика.

Величина $-F_{\min}$ – это максимальная сила сцепления частиц. Во взвешенном состоянии частицы и флоккулы из слипшихся частиц подвержены воздействию ряда гидродинамических сил – силы вязкого трения среды при оседании частиц, силы вязких напряжений при воздействии сдвигового потока среды. Сдвиговое течение возникает при перемешивании взвеси, под действием конвективных потоков, которые практически не устранимы в сосудах макроскопических размеров. Сила трения среды с вязкостью η при оседании частиц в соответствии с формулой Стокса $F_s = 6\pi\eta a u$ равна силе тяжести F_g и определяет скорость оседания частиц u . При критической концентрации

электролита $-F_{\min} = 1,33 \cdot 10^{-11}$ Н она превосходит силу веса частиц $F_g = 5,06 \cdot 10^{-12}$ Н и значит, связь частиц будет сохраняться, т.е. оседать будут не индивидуальные частицы, а флоккулы некоторого ограниченного размера. В сдвиговом потоке эту связь можно разрушить, если создать нужную величину разницы скоростей среды Δu , набегающей на две соседние связанные частицы, т.е. градиент скорости течения порядка $\Delta u/a$, такой что $6\pi\eta a \Delta u > |F_{\min}|$ и $\Delta u > |F_{\min}| / 6\pi\eta a$. В среде с вязкостью 10^{-3} Па·с (воде) должно быть

$$\Delta u > 1,33 \cdot 10^{-11} / 6\pi \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 10^{-3} \text{ м/с}$$

Соответствующий градиент скорости течения $\Delta u/a$ должен быть больше чем $10^{3/3} \cdot 10^{-6} = 300 \text{ с}^{-1}$. При работе мешалки на расстоянии порядка радиуса лопастей создается градиент скорости течения равный примерно угловой скорости $2\pi N$ вращения мешалки. Указанной выше величине градиента соответствуют $N=50$ об/с или 3000 об/мин. При пониженной концентрации электролита ($-F_{\min} = 2,34 \cdot 10^{-12}$ Н) достаточно около 200 об/мин.

Литература

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука. 1985. С. 398
2. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. – М.: ИЛ. 1955. 540
3. Библик Е.Е. // ЖПХ. 1997. Т. 70, № 8, С.1258-1262
4. Мартынов Г.А, Муллер В.М. К теории устойчивости лиофобных коллоидов. В кн. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Наука. 1972.с.5-34.
5. Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под ред. Барановой В.И. – М.: Высшая школа. 1989. С. 288.
6. Библик Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии: Учебное пособие. – С-Пб., СПбГИ(ТУ). 2004. С. 32

8. Молекулярно-кинетические явления

8.1 Регулярное и хаотичное движение частиц

Существуют два разных типа движения частиц и молекул – регулярное и хаотичное. Первое возникает при действии на частицы некоторой внешней силы. Чаще всего это сила тяжести. Под влиянием этой силы возникает оседание частиц. Регулярное движение может быть так же вызвано действием центробежной силы, действием электрического поля на заряженные частицы, действием переменного ускорения при вибрировании сосуда с дисперсной системой и силами другой природы. Важно, что величина и направление перемещения частиц в каждый последующий момент времени предсказуемы с любой желаемой степенью детальности. Основной характеристикой регулярного движения частиц является его скорость u .

Если интересоваться результатом достаточно длительного воздействия силы f на частицу, то можно пренебречь ее инерционностью и ограничиться уравнением стационарного движения, которое сводится к равенству действующей силы силе трения. При малых скоростях u последняя пропорциональна скорости движения частицы, так что

$$f = bu \quad (8.1)$$

где b - коэффициент сопротивления движению частицы в вязкой среде. В случае частиц сферической формы и умеренной величины отношения сил инерции вовлекаемой в движение среды к силам трения (числа Рейнольдса) этот коэффициент вычисляется по формуле Стокса

$$b = 6\pi\eta a \quad (8.2)$$

в которой η - вязкость среды и a - радиус частицы.

Наиболее типично движение под действием силы тяжести $f_g = mg$, где $m = v_1 \Delta \rho$ – масса частицы с поправкой на архимедову силу, $v_1 = 4\pi a^3/3$ – объем частицы, $\Delta \rho = \rho_s - \rho_f$ - разница плотностей дисперсной фазы и среды

соответственно и g – ускорение свободного падения. Подстановка f_g в уравнение (8.1) и его решение относительно скорости движения приводит к формуле

$$u = 2\Delta\rho g a^2 / 9\eta \quad (8.3)$$

По ней можно оценить время оседания взвеси t_s , как время необходимое для прохождения частицами пути, равного высоте сосуда H :

$$t_s = H / u \quad (8.4)$$

а так же вычислить размер частиц по времени их осаждения:

$$a = [(9\eta / 2\Delta\rho g)(H/t_s)]^{1/2} \quad (8.5)$$

что используется в седиментационном анализе гранулометрического состава полидисперсных взвесей.

Хаотичное движение частицы, в отличие от регулярного, непредсказуемо ни по направлению, ни по величине смещения частицы в любой конкретный момент времени. Это движение имеет тепловую природу и называется броуновским. Оно универсально, неуничтожимо и не зависит от химической природы частиц. Броуновское движение коллоидных частиц можно видеть в микроскоп. Оно выглядит как непрерывная последовательность беспорядочных скачкообразных перемещений s_i частиц на небольшие расстояния (рис. 8.1) или как их дрожание.

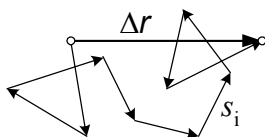


Рис. 8.1

Результаты Δr_i отдельной i -той последовательности непредсказуем, но средний результат вполне закономерен и характеризуется средним квадратичным смещением за некоторый отрезок времени t :

$$\Delta r = [(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2 + \Delta r_3^2 + \dots + \Delta r_n^2)/n]^{1/2} \quad (8.6)$$

Она вычисляется по результатам измерения достаточно большого числа n смещений Δr_i за равные интервалы времени t . В отличие от средней арифметической величины, среднеквадратичное смещение всегда положительно. Формула (8.6) определяет статистический смысл величины Δr (выражает ее через величины, доступные прямому наблюдению). Направление перемещения частиц не определено, а расстояние, на которое она может переместиться зависит от времени t в соответствии с формулой Смолуховского:

$$\Delta r^2 = 2Dt \quad (8.7)$$

Величина

$$D = k_B T / b \quad (8.8)$$

называется коэффициентом диффузии частиц, а выражение (8.8) – формулой Эйнштейна.

Смещение является геометрической характеристикой интенсивности теплового движения частиц, заменяющей собой скорость регулярного движения. Энергетической мерой интенсивности теплового движения является средняя величина кинетической энергии движения:

$$W = k_B T \quad (8.9)$$

где k_B это постоянная Больцмана и T - температура в градусах Кельвина. Особенность величины $k_B T$, как меры интенсивности движения в том, что она не зависит от природы и размера частиц, от индивидуальных свойств среды и фактически равна ее температуре, выраженной в энергетических единицах. Точнее, средняя кинетическая энергия трехмерного теплового движения частицы равна $3k_B T/2$ или $k_B T/2$ на каждую из трех составляющих этого движения (вдоль трех осей координат).

Формула (8.7) определяет статистический смысл величины D , а более наглядный, макроскопический смысл – уравнением диффузии, которое описывает макроскопическое проявление теплового движения частиц (молекул, ионов).

8.2 Диффузия

Диффузия компонента – это его перенос в направлении выравнивания концентрации в результате теплового движения частиц (молекул) данного компонента системы, в частности, раствора. Тепловое движение в однородно нагретой среде не является направленным и само по себе не создает направленного движения растворенного вещества. Направленность переноса возникает только если оно неравномерно распределено в растворе. Мерой неравномерности является градиент концентрации dc/ds – разница dc концентраций c в соседних точках раствора, поделенная на расстояние ds между ними. При этом направление линии s , на которой расположены соседние точки, совпадает с направлением, вдоль которого концентрация изменяется максимально. Перенос компонента идет вдоль этой же линии, но во встречном градиенту направлению и количественно описывается законом Фика:

$$q = - D \, dc/ds \quad (8.10)$$

Здесь q – плотность диффузионного потока – количество вещества, которое переносится за единицу времени через поверхность площадью 1 м^2 , нормальную к направлению s . Величины q и dc/ds являются векторами противоположного направления, что и указано знаком "-" в уравнении Фика. В декартовой системе координат вектор $dc/ds = i \, dc/dx + j \, dc/dy + k \, dc/dz$, где i, j, k – единичные векторы координатных осей x, y, z соответственно. "Длина" этого вектора $dc/ds = [(dc/dx)^2 + (dc/dy)^2 + (dc/dz)^2]^{1/2}$, а его направление совпадает с направлением линии s и задается косинусами углов is между направлением вектора s и направлениями i, j, k осей координат: $is = (dc/dx)/(dc/ds)$, $js = (dc/dy)/(dc/ds)$, $ks = (dc/dz)/(dc/ds)$.

Вне зависимости от того, как меняется концентрация вдоль всех осей координат, плотность диффузионного потока вдоль любой оси, например q_x вдоль оси x , будет определяться только перепадом концентрации вдоль этой оси:

$$q_x = -D (dc/dx) \quad (8.11)$$

Перенос компонента dq_x через поверхность с некоторой площадью dA за время dt просто в $dA dt$ раз отличается от потока через поверхность с единичной площадью:

$$dq_x = -D (dc/dx) dt dA \quad (8.12)$$

Реальное направление потоков определяется условиями на границах пространства, в котором происходит перенос компонентов раствора или иной системы. Например, если одна из стенок прямоугольной кюветы с раствором поглощает некоторый компонент (является адсорбентом этого компонента), то граничным условием будет равенство нулю концентрации компонента у стенки, градиент концентрации будет направлен от стенки в раствор перпендикулярно ей, а диффузия будет направлена только к поглощающей стенке. При заданных граничных условиях практически всегда есть возможность выбрать систему координат так, что перенос вещества идет только вдоль одной оси (x), тогда отпадает надобность в уравнении (8.10) пространственного переноса вещества и можно ограничиться уравнениями (8.11), (8.12) одномерной диффузии.

8.3 Равновесное распределение дисперсной фазы

Уникальность коллоидных растворов заключается, в частности, в том, что коллоидные частицы в равной мере подвержены как тепловому, так и в регулярному движению, например, оседанию в поле сил тяжести (седиментации). В системах молекулярного уровня дисперсности (газы, истинные растворы) можно пренебрегать действием гравитации, в грубых взвесьях можно полностью

пренебречь диффузией частиц и только в коллоидах нельзя пренебрегать ни тем, ни другим.

Начальное состояние коллоидного раствора может характеризоваться равномерным распределением частиц по высоте сосуда с некоторой концентрацией N_0 . Тогда переход к новому – равновесному распределению частиц начнется с их оседания со скоростью $u=mg/b$. Седиментационный поток частиц $q_{\downarrow}=Nu$ влечет за собой уменьшение их концентрации в верхней части сосуда и повышение в нижней. Возникает градиент концентрации по высоте h и соответственный диффузионный поток частиц $q_{\uparrow}=DdN/dh$, направленный на встречу седиментационному потоку. По мере оседания частиц седиментационный поток ослабевает, а диффузионный нарастает, так что через некоторое время установится седиментационно-диффузионное равновесие: взаимная компенсация встречных потоков, выражающаяся в равенстве нулю суммарного потока частиц $q_{\downarrow}+q_{\uparrow}$ на любой высоте:

$$uN + DdN/dh = 0 \quad (8.13)$$

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение в пределах от $h=0$ до произвольной высоты h , получим: $N=N_0 \exp(-uh/D)$ или, раскрывая u и D , находим:

$$N = N_0 \exp(-mgh/k_B T) \quad (8.14)$$

Величина N_0 представляет собой концентрацию дисперсной фазы на дне сосуда. Здесь она максимальна и экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния h от дна сосуда.

Произведение mgh есть ни что иное как потенциальная энергия частиц W в поле сил тяжести, поэтому закону распределения (8.14) можно придать более общий вид

$$N = N_0 \exp(-W/kT) \quad (8.15)$$

Это закона Больцмана, который уже использовался в теории ДЭС.

В законе (8.14) предэкспонента N_0 является неизвестной константой распределения. Ее значение устанавливается из условия равенства количества дисперсного вещества $N_v H$ в сосуде высотой H при его равномерном распределении с концентрацией N_r и после перераспределения по закону (8.14). Последнее получается интегрированием (8.14) в пределах от $h=0$ до $h=H$ и равно $N_0 k_B T / mg [1 - \exp(-mgH/k_B T)]$. Это выражение, как и произведение $N_v H$ дают число частиц в сосуде высотой H на единицу площади дна сосуда. Из их равенства находим

$$N_0 = N_v mgH / k_B T [1 - \exp(-mgH/k_B T)]^{-1} \quad (8.16)$$

Процедура нахождения предэкспоненциального множителя распределения (8.14) называется нормированием распределения.

При достаточно большом значении $mgH/k_B T$ нормирование может дать физически неприемлемое значение $N_0 > N_{\max}$, где $N_{\max} = 1/v_e$ – максимально возможная концентрация частиц, $v_e = 4\pi(a+\delta)^3/3$ – объем частицы вместе с защитной оболочкой на ее поверхности. Если нормирование дает

$$N_0 > N_{\max} \quad (8.17)$$

то это означает, что в нижней части сосуда образуется слой осадка с некоторой высотой H_s . Таким образом, неравенство (8.17) является условием образования осадка в агрегативно устойчивом коллоидном растворе.

В ряде случаев, например, когда размер частиц неизвестен, удобнее концентрацию дисперсной фазы выражать ее объемной долей во взвеси ϑ и в осадке ϑ_s . Последняя не может быть больше единицы. Над осадком может находиться взвесь с больцмановским распределением частиц по высоте (рис. 8.2).

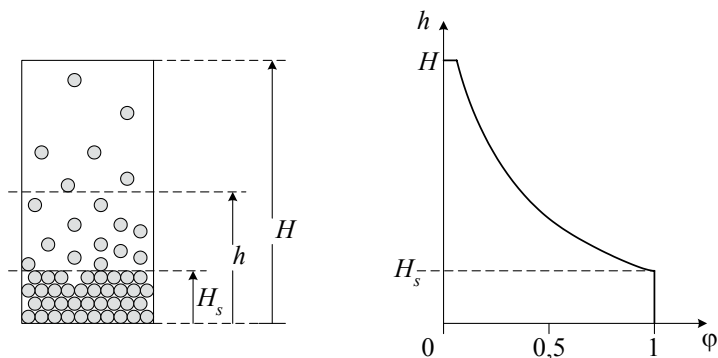


Рис. 8.2

При наличии осадка предэкспоненциальный множитель N_0 распределения (8.14) должен быть заменен величиной N_{\max} . Одновременно с этим координата h должна отсчитываться не от дна сосуда, а от верхнего слоя осадка, так что уравнение распределения принимает следующий вид:

$$N = N_{\max} \quad \text{при} \quad h \leq H_s$$

$$N = N_{\max} \exp[-mg(h-H_s)/k_B T] \quad \text{при} \quad h \geq H_s \quad (8.18)$$

В нем высота слоя осадка H_s это новая, неизвестная константа распределения. Ее можно найти из условия неизменности количества дисперсного вещества во взвеси при наличии осадка и при равномерном распределении вещества по высоте:

$$N_v H = N_{\max} H_s + N_{\max} k_B T / mg [1 - \exp(-mg[H-H_s]/k_B T)] \quad (8.19)$$

Оно отличается от использованного ранее при выводе формулы (8.16) тем, что включает слагаемое $N_{\max} H_s$, равное количеству вещества в осадке. Второе слагаемое в правой части уравнения (8.19) это количество вещества во взвеси N_d , найденное интегрированием распределения (8.18) в пределах от $h=H_s$ до $h=H$.

Уравнение (8.19) трансцендентное и требует применения специальных методов решения. Наиболее доступен метод последовательных приближений. Начать итерационную процедуру можно, принимая в качестве нулевого

приближения, что все вещество находится в осадке. Тогда $H_s = N_v H / N_{\max}$. Это значение позволяет оценить количество вещества во взвеси N_d (величину второго слагаемого уравнения (8.19) и затем вычислить более точное значение H_s по формуле

$$H_s = (N_v H - N_d) / N_{\max} \quad (8.20)$$

Далее итерационный цикл следует повторять до достижения желаемой точности соблюдения равенства (8.19). Следует иметь в виду, что величины $N_v H$, $N_{\max} H_s$ и N_d дают общее количество вещества, количество вещества в осадке и во взвеси, соответственно, выраженное числом частиц на единицу площади дна сосуда. Оно может быть представлено и другими величинами, выражающими количество вещества при замене счетной концентрации частиц N на любые другие способы выражения концентрации во всех приведенных выше формулах.

8.4 Оседание устойчивых концентрированных суспензий

Формула Стокса (8.3) определяет скорость движения частицы относительно той среды, в которой взвешена частица. В реальных же условиях представляет интерес скорость движения (оседания) частиц относительно стенок или дна сосуда, в котором находится взвесь. Например, это может быть емкость для очистки промышленных стоков от взвешенных частиц. Различие между этими двумя скоростями можно не принимать во внимание (что обычно и делается) только в разбавленных суспензиях. В промышленных же условиях всегда актуален вопрос о рациональном использовании оборудования, в том числе емкостей для отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды, и самым простым способом увеличения производительности емкостного оборудования является увеличение концентрации тех смесей, которые в них перерабатываются. Но именно при высоких концентрациях частиц различие скоростей их оседания относительно среды u_s и относительно стенок сосуда u_c становится существенным вплоть до несовпадений направлений движения. Причина в том, что при оседании достаточно концентрированной взвеси на этот процесс влияет встречный поток среды, вытесняемой оседающими частицами из

нижней части сосуда в верхнюю и, следовательно, замедляющий оседание частиц [1]. В монодисперсной суспензии единственным следствием этого эффекта является замедление процесса оседания, но в полидисперсных взвесах по этой причине происходит качественное изменение характера распределения частиц разного размера, как в осадке, так и над ним. Действительно, скорость встречного потока среды может оказаться больше, чем скорость оседания частиц малого размера, и тогда они потоком среды будут переноситься навстречу основной массе более крупных оседающих частиц. Такая инверсия направления оседания сохраняется только внутри столба оседающей суспензии и теряется по выходе из него, так как над столбом взвеси среда покоится. Скорость оседания мелких частиц в этой покоящейся среде может оказаться больше, чем скорость опускания верхнего фронта столба взвеси и тогда мелкие частицы не смогут выйти за пределы верхней границы взвеси - они будут накапливаться в узкой зоне вблизи границы. Толщина этой зоны будет расти за счет подвода к ней частиц и снизу и сверху. Зонное распределение фракций сохранится вплоть до полного оседания взвеси. Очень мелкие частицы, которые в покоящейся среде оседают медленнее, чем основная масса взвеси, создадут над ней слой разреженной взвеси с достаточно четкой границей с соседними слоями того же происхождения. Это явление возможно только при хорошей устойчивости полидисперсной суспензии против коагуляции, т.е. при нулевой величине сил сцепления частиц, и экспериментально наблюдается в виде четко разграниченных зон в осадке и во взвеси над осадком.

Количественное описание упомянутых эффектов удобно строить, представляя полидисперсную взвесь в виде дискретного набора из p отдельных фракций с разным размером частиц. Из условия постоянства объема произвольной части взвеси, простирающейся от дна сосуда до некоторой высоты h , отсчитываемой от дна сосуда, следует, что поток V жидкой фазы через верхнюю границу выделенной части взвеси равен встречному потоку дисперсной фазы через ту же границу:

$$V = \sum u_{ci} \vartheta_i \quad (8.21)$$

Здесь u_{ci} - скорость оседания частиц i -той фракции на высоте h от дна сосуда

относительно стенок сосуда, а символ Σ без указания пределов суммирования означает суммирование по всему набору индексированных величин.

Линейная скорость u_f встречного течения жидкой фазы определяется долей площади S , приходящейся на эту фазу в любом сечении дисперсной системы: $u_f = V/S$. Эта доля равна, очевидно, $(1-A_s)$, где A_s – доля площади, приходящейся в произвольном сечении на дисперсную фазу. Вклад частиц i -той фракции в величину A_s можно получить из следующих соображений: Произвольная воображаемая плоскость будет пересекать все частицы, центры которых удалены от плоскости на расстояние r меньшее радиуса частицы a . Площадь сечения одной частицы указанной плоскостью равна $\pi(a^2-r^2)$, а число частиц в тонком слое параллельном секущей плоскости, расположенном на расстоянии r и имеющем толщину dr , равно $n_i dr$, где n_i – число частиц i -той фракции в единице объема. Перемножив эти величины, получим вклад в площадь сечения тех частиц, которые отстоят на расстоянии r от секущей плоскости: $\pi(a^2-r^2) n_i dr$. Общая площадь сечения всех частиц получится интегрированием этой величины по всем расстояниям от $r = -a$ до $r = +a$. Однако результат легко угадать и без этой процедуры – он просто равен объемной доле частиц данной фракции во взвеси ϑ_i , поскольку величина: $\pi(a^2-r^2)dr$ есть толщина сферического слоя, вырезанного в теле частицы, а их сумма (интеграл по r) даст, естественно объем v_1 одной частицы и $\vartheta_i = v_1 n_i$.

Точно так же скажется присутствие частиц других фракций, так что общая площадь сечения частиц произвольной плоскостью равна их суммарной объемной доле $\Sigma \vartheta_i$ во взвеси и тогда сечение, через которое проходит поток жидкости будет:

$$S = 1 - \Sigma \vartheta_i \quad (8.22)$$

Отсюда находим линейную скорость встречного течения жидкой фазы $u_f = V/S$. На эту величину скорость u_c движения частиц относительно стенок сосуда будет меньше их стоксовой скорости u_s (скорости движения относительно жидкой фазы). В монодисперсной взвеси с концентрацией дисперсной фазы ϑ и

скоростью оседания частиц относительно сосуда u_c доля свободного сечения равна просто $(1-\vartheta)$, а встречный поток среды равен $u_c\vartheta$. Тогда $u_f = u_c\vartheta/(1-\vartheta)$ и на эту величину скорость движения частиц относительно стен сосуда будет меньше их стоксовой скорости u_s , откуда находим

$$u_c = u_s(1 - \vartheta), \quad u_f = u_s\vartheta \quad (8.23)$$

Следует иметь в виду, что скорости u_f и u_s имеют обратные знаки. Тем не менее в формулах знак "-" отсутствует, так как он содержится в самой величине u_f , которая выше была определена как "скорость встречного течения", что и означает ее обратный знак по отношению к знаку скорости движения частиц.

Стоящая в правой части формулы (8.22) сумма - это доля площади поперечного сечения, занятого во взвеси частицами всех размеров. Она совпадает с долей объема, занятого ими же. Однако это утверждение справедливо только в геометрическом смысле (если рассматривать мгновенный снимок взвеси). В гидродинамическом же смысле это не так поскольку мелкие частицы могут двигаться, как было показано выше при качественном анализе ситуации, вместе с жидкостью и фактически составлять часть жидкой (точнее сказать флюидной, т.е. текучей) фазы взвеси. Различие гидродинамической роли крупных и мелких частиц становится очевидным, если обратиться к частному случаю полидисперсной взвеси - бидисперсной системе, где один компонент взвеси это крупные частицы, а второй - молекулы (если угодно - мицеллы) какого либо красителя, которые без сомнения следует считать частью флюида. В системах с широким спектром размеров частиц столь однозначное разделение невозможно, поэтому практические расчеты расслоения взвесей строятся на основе следующего соглашения: при вычислении скорости оседания частиц k -той фракции она и более крупные частицы относятся к оседающей фазе взвеси, а все частицы меньших размеров - к флюидной. Таким образом, каждая фракция взвеси имеет свое значение встречного потока флюида V_k , сечения S_k и линейной скорости флюида u_{fk} . В соответствии с этим при вычислении скорости оседания частиц k -той фракции суммирование в формулах (8.21) и (8.22) должно распространяться на фракции от k – той до p -той (индекс i меняется от

$i = k$ до $i = p$). Таким образом, уравнение для скорости движения u_{ck} частиц k -той фракции относительно стенок сосуда принимает следующий вид:

$$u_{ck} = u_{sk} - u_{fk} \quad (8.24)$$

где, в соответствии с формулами (8.21) и (8.22),

$$u_{fk} = \frac{\sum_{i=k}^p u_{ci} g_i}{1 - \sum_{i=k}^p g_i} \quad (8.25)$$

Искомая скорость u_{ck} частиц k -той фракции входит и в левую часть формулы (8.24) и в правую под знаком суммы (8.25). Выводя ее и величину ϑ_k из суммы, включая их в уравнения (8.24) и (8.25) отдельными слагаемыми и затем, решая последнее относительно скорости k -той фракции, получим [2]:

$$u_{ck} = \frac{u_{fk} (1 - \sum_{i=k}^p g_i) - \sum_{i=k+1}^p u_{ci} g_i}{1 - \sum_{i=k}^p g_i + g_k} \quad (8.26)$$

Формула включает в себя неизвестные скорости u_{ci} всех более крупных частиц ($i = k+1$ и более), чем частицы k -той фракции, поэтому вычисление скоростей всех фракций необходимо выполнять последовательно, начиная с самых крупных частиц ($k = p$), для которых формула (8.26) сводится к формуле

$$u_{cp} = u_{sp}(1 - \vartheta_p) \quad (8.27)$$

идентичной формуле (8.23) для монодисперсной системы. Для этой фракции последнее слагаемое в числителе (8.26) равно нулю в силу равенства нулю концентрации частиц больших, чем частицы p -той фракции, а сумма в знаменателе совпадает с величиной ϑ_k . Присутствие во взвеси мелких частиц влияет на скорость оседания u_{sk} частиц любой более крупной фракции благодаря

загущающему действию мелких частиц на флюидную фазу. Оно может быть учтено с помощью формулы Эйнштейна для вязкости взвеси или более сложных формул этого типа (см. главу Реология).

Таким образом, гидродинамическая роль частиц разных фракций различна: Начиная с некоторой выделенной k -той фракции и крупнее частицы, оседая под действием силы тяжести, играют роль поршня, который выдавливает флюид в верхнюю часть сосуда, и одновременно - роль перегородки, уменьшающей сечение каналов, по которым флюид перетекает в надосадочное пространство. Более тонкие фракции взвеси являются частью флюидной фазы, повышая ее вязкость по сравнению с вязкостью собственно жидкой фазы взвеси.

Необходимость применения итерационной процедуры для расчета скорости оседания всех фракций по готовой формуле (8.26) является не самой трудной проблемой при решении задачи расслоения взвеси. Значительно большие трудности обусловлены тем, что в любой следующий момент времени гранулометрический состав любого слоя будет уже не таким, как в текущий момент времени и эти изменения можно предсказать, только зная распределение фракций и их скоростей по высоте столба взвеси в текущий момент времени. Таким образом, в каждый момент времени нужно заново решать систему уравнение (8.26) и связанных с ней уравнений переноса частиц из слоя в слой. Решение такого рода задач возможно только численными методами. Для этого имеются необходимые программы. Здесь же ограничимся анализом нескольких простых случаев.

В качестве иллюстрации полезно рассмотреть оседание бидисперсной системы ($p=2$), полагая, что доля мелких частиц (фракция 1) во взвеси незначительна и они являются частью флюидной фазы, а эффект встречного течения среды создается только за счет оседания крупных частиц (фракция 2). Тогда линейная скорость встречного течения среды будет, согласно (8.23), равна $u_{s2}\vartheta_2$. Мелкая фракция, имеющая стоксову скорость u_{s1} , будет внутри столба оседающей суспензии двигаться относительно стенок сосуда со скоростью $u_{c1} = u_{s1} - u_{s2}\vartheta_2$, а вне его - со скоростью u_{s1} (если ее концентрация настолько мала, что она сама себя практически не тормозит). Дополнительно можно потребовать, что бы внутри столба основной (тяжелой) фракции легкие частицы оставались неподвижными относительно стенок сосуда, т.е. имели скорость

$u_{c1}=0$. Тем самым будет задана скорость их оседания $u_{s1} = u_{s2}\vartheta_2$ в свободном от частиц пространстве. В частности, она может быть равна скорости оседания столба тяжелой фракции. Тогда $u_{s2}\vartheta_2 = u_{s2}(1-\vartheta_2)$, $\vartheta_2=0,5$ и $u_{s1} = u_{s2}/2$. Заметим, что двукратная разница в стоксовых скоростях оседания достигается при различии размеров частиц всего лишь в $2^{1/2}$.

Направленный вниз седиментационный поток $u_c\vartheta$ дисперсной фазы лишь отчасти определяет скорость накопления осадка на дне сосуда. Дело в том, что верхняя граница осадка движется навстречу потоку частиц с некоторой скоростью u_p и тем самым сокращает время, необходимое частицам для достижения верхней границы осадка, т.е. для перехода в осадок. Его высота H_s , а, следовательно, и скорость накопления осадка $u_p = dH_s/dt$ зависит от плотности осадка, которую далее будем характеризовать объемной долей ϑ_s дисперсной фазы в осадке. Чем более рыхлым будет осадок, тем больше его высота и скорость продвижения навстречу седиментационному потоку частиц.

Встречное движение частиц и границы осадка приводит к тому, что высота слоя взвеси над осадком сокращается с суммарной скоростью $u_c + u_p$. Количество взвешенного в нем вещества уменьшается соответственно со скоростью $\vartheta(u_c + u_p)$ и с той же скоростью оно переходит в осадок. Следовательно, высота осадка в произвольный момент времени равна $\vartheta(u_c + u_p)t/\vartheta_s$, а скорость его наращивания $u_p = \vartheta(u_c + u_p)/\vartheta_s$. Отсюда

$$u_p = u_c\vartheta /(\vartheta_s - \vartheta) \quad (8.28)$$

Не следует думать, что эта формула обещает сколь угодно большую скорость накопления осадка при приближении концентрации суспензии ϑ к ее предельной величине ϑ_s . На самом деле при этом будет сильно снижаться скорость движения частиц u_c относительно стенок сосуда. К чему это приведет можно выяснить, выразив эту скорость через Стоксову скорость оседания частиц u_s :

$$u_p = u_s\vartheta (1-\vartheta)/(\vartheta_s - \vartheta) \quad (8.29)$$

В частном случае образования предельно плотных осадков ($\partial_s = 1$)

$$u_p = \partial u_s \quad (8.30)$$

В этом случае движение фронта осадка навстречу седиментационному потоку точно компенсируется эффектом замедления этого потока встречным течением жидкости и потому скорость накопления осадка тривиальным образом (8.30) выразится через концентрацию частиц и их Стоксову скорость, так как будто эффект встречного течения среды отсутствует. Частное проявление этой закономерности состоит в том, что полное оседание частиц из очень разбавленной и очень концентрированной суспензии потребует равного времени. Последнюю ошибочно можно даже принять за готовый осадок, т.е. приписать ей способность мгновенно переходить в состояние осадка. Фактически же в осадок она превратится через то же время, что и разбавленная суспензия, хотя при этом заметного уплотнения взвеси не произойдет. Наиболее существенное различие двух внешне одинаковых состояний взвеси состоит в том, что, будучи суспензией, она обладает заметной текучестью, а после превращения в осадок приобретает свойства твердого тела. В этом легко убедиться, наклоняя прозрачный сосуд с осадками на разных этапах его формирования. Следует иметь в виду, что отмеченные особенности оседания характерны для хорошо стабилизированных против коагуляции суспензий. Их можно распространить и на коагулирующие дисперсные системы, если представить себе, что коагуляция произошла мгновенно и принять, что после этого величина ∂ в формулах (8.28) – (8.30) равна концентрации рыхлых флоккул коагулята, которая может на порядки превышать концентрацию (объемную долю) дисперсной фазы. Разумеется, что при этом и скорости оседания частиц необходимо заменить скоростями оседания флоккул. Коагуляция может протекать и достаточно медленно, так что скорость коагуляции, а не скорость оседания будет лимитировать процесс расслоения и другие процессы в дисперсной системе. Для выяснения роли этих двух основополагающих явлений – оседания и коагуляции необходимо обратиться к кинетике коагуляции дисперсных систем.

8.5 Седиментационный анализ

В большинстве случаев частицы реальных суспензий, порошков и других коллоидных объектов полидисперсны и данные о размере частиц и их распределению по размерам относятся к числу тех минимально необходимых сведений, без которых невозможно делать какие-либо прогнозы свойств и поведения дисперсных систем. Наиболее доступным способом определения спектра размеров частиц и доли частиц каждого размера в образце дисперсного материала является его седиментационный анализ. Как уже отмечалось, он основан на зависимости (8.5) скорости оседания частиц в их взвеси (суспензии) от размера частиц и включает в себя собственно измерение, в котором с помощью торсионных весов (рис. 8.3) регистрируется зависимость массы осадка на чашке весов от времени, и математическую обработку этой зависимости.

Обработка результатов измерения проводится обычно графическим методом. Для этого строится седиментационная кривая – график зависимости массы осадка от времени (рис. 8.4). Желательно что бы он имел четко выраженный горизонтальный участок в конце графика. Его наличие свидетельствует о том, что все частицы анализируемого образца осели и тогда ордината горизонтального участка представляет суммарную массу частиц всех

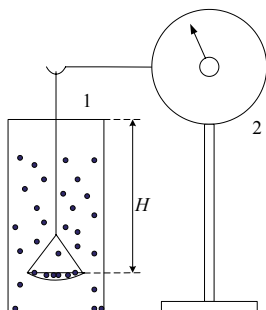


Рис. 8.3

размеров. Другое важное требование к виду седиментационной кривой – ее выпуклость на всем протяжении. Иначе говоря, наклон графика максимален в его начале и далее его наклон может только уменьшаться или оставаться неизменным на некотором интервале времени.

Наличие вогнутости означало бы, что в суспензии идет процесс коагуляции и результаты измерений непригодны для целей седиментационного анализа.

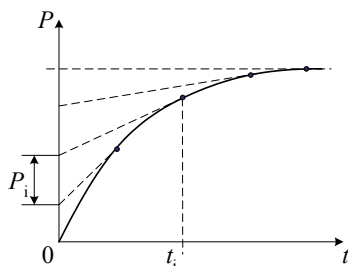


Рис. 8.4

Обработка седиментационной кривой предполагает, что каждая фракция полидисперсной взвеси вносит свой независимый вклад в общую, регистрируемую в опыте массу осадка P . В любой произвольно выбранный момент времени t_i завершается оседание определенной фракции частиц, а именно такой, которая оседает со скоростью $u=H/t_i$ и, следовательно, имеет размер частиц $a_i=(H/t_i S)^{1/2}$. Здесь H - глубина погружения чашки весов, принимающей осадок, и $S=2\Delta\rho g/9\eta$ - коэффициент формулы Стокса. В последующие моменты времени данная фракция уже не участвует в накоплении осадка на чашке весов, поэтому наклон графика dP/dt (скорость накопления осадка) уменьшается на величину, равную вкладу $P_i u_i/H$ данной фракции в общую скорость накопления осадка, так что $P_i u_i/H = d^2P/dt^2$ или

$$P_i = (d^2P/dt^2) t_i \quad (8.31)$$

На практике на седиментационной кривой выбирается несколько (n) произвольно расположенных точек и к каждой из них проводится касательная, наклон которой и дает величины производных dP/dt_i в соответствующие моменты времени t_i . Фактически это означает деление исследуемого препарата на n фракций с диапазоном размеров частиц от a_0 до a_1 , от a_1 до a_2 , ... от a_{i-1} до

$a_i \dots$ от a_{n-1} до a_n , причем $a_0 > a_1 > \dots a_i > a_{i+1} > \dots a_{n-1} > a_n$ и a_0 - размер самых крупных частиц в анализируемом образце дисперсного материала, а a_n - самых мелких. При этом следует принять, что касательная к некоторой точке кривой характеризует наклон той части графика, которая находится правее этой точки, а значение dP/dt_{i-1} , относящееся к первой точке седиментационной кривой ($i=1$) представляет собой наклон участка кривой, исходящего из начала координат. К такого рода условностям всегда приходится прибегать при замене непрерывной функции конечным числом n ее значений. В этом случае масса фракции с размером частиц от a_{i-1} до a_i будет

$$P_i = (dP/dt_{i-1} - dP/dt_i)t_i \quad (8.32).$$

Графически она представляется отрезком на оси ординат между касательными к i -той и $(i-1)$ -той точками седиментационной кривой (рис 8.4). Сумма всех отрезков равна общей массе P_Σ осадка на чашке весов, а гранулометрический состав исследуемого материала характеризуется массовой долей $m_i = P_i / P_\Sigma$ каждой фракции в данном материале.

Альтернативный способ обработки результатов измерения - на вычислительных машинах может быть построен на основе априорно принимаемого характера распределения частиц по фракциям, например, распределения Гаусса

$$\varphi(a) = \exp[-(a - \underline{a})^2 / 2\sigma^2] / \sigma (2\pi)^{1/2} \quad (8.33)$$

с неопределенными значениями параметров распределения: \underline{a} - среднего размера частиц и σ - дисперсии (ширины распределения). В принятых выше обозначениях $\varphi(a) = m_i / (a_i - a_{i-1})$. Задачей математической обработки является нахождение этих параметров, после чего функция распределения (8.33) позволяет исчерпывающим образом описать гранулометрический состав препарата. Проблема в том, что гранулометрический состав реального материала далеко не всегда описывается распределением Гаусса. Простейший и очевидный пример системы, к которой указанный метод неприменим, это моодисперсная система,

или система, состоящая из смеси двух монодисперсных фракций с существенно различным размером частиц этих фракций.

Никаких ограничений на характер распределения частиц по размерам не накладывает метод конечных разностей. В этом методе масса каждой фракции в осадке вычисляется непосредственно по формуле (8.31) или (8.32), но вместо произвольно выбранных точек седиментационной кривой в ней используются непосредственно результаты измерений, т.е. пары значений t_i и $P(t_i)$. Фактически это означает замену плавной кривой набором отрезков прямых, а наклона касательных - наклоном этих отрезков $dP/dt_i = [P(t_{i+1}) - P(t_i)] / (t_{i+1} - t_i)$. Каждая фракция при этом считается монодисперсной и частицам фракции приписывается один из размеров, соответствующих значениям времен t_{i-1} , t_i , t_{i+1} , использованных для вычисления первой и второй производных. Недостатком метода является сильное влияние погрешности измерений на гладкость распределения. Графические методы обработки результатов измерений всегда включают в себя сглаживание зависимости при построении седиментационной кривой и тем самым ослабление влияния погрешности измерений, однако, они трудно реализуемы при машинных способах обработки данных. При наличии сглаженных зависимостей, что, в сущности, эквивалентно наличию неограниченного числа точных значений t_i и $P(t_i)$, можно перейти от метода конечных разностей к непрерывному дифференцированию и сразу вычислить величину $\vartheta(a) = dm_i/da$, где dm_i - массовая доля частиц с размером от a до $a + da$. Согласно формуле Стокса, $da = -(H/S)^{1/2} dt / 2t^{3/2}$ и тогда с помощью формулы (8.36) получим [3]

$$\vartheta(a) = 2(S/H)^{1/2} (d^2P/dt^2) t^{5/2} \quad (8.34)$$

В варианте конечного числа точек седиментационной кривой из формулы (8.32) находим

$$\varphi(a_i) = 2(S/H)^{1/2} (dP/dt_i - dP/dt_{i+1}) t_i^{5/2} / (t_{i+1} - t_i) \quad (8.35)$$

8.6.1 Вычислить скорость оседания, коэффициент диффузии и среднеквадратичное смещение частиц за 1 секунду. Определить наличие осадка в агрегативно устойчивой дисперсной системе, долю осевшего вещества и высоту слоя осадка. Задан размер частиц $a=2,6 \cdot 10^{-8}$ м, рецептурная объемная доля $\vartheta_r=0,035$ дисперсной фазы во взвеси - при равномерном распределении частиц по высоте, высота сосуда $H=0,27$ м, плотности фаз $\rho=4250$ кг/м³ и $\rho_0=950$ кг/м³, вязкость дисперсионной среды 0,0022 Па·с, температура 293 °К. На поверхности частиц присутствует защитная оболочка толщиной $\delta=1,4 \cdot 10^{-9}$ м. Физико-химические константы: ускорение свободного падения $g=9,81$ м/с², константа Больцмана $k_B=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Скорость оседания (8.3) $u = 2\Delta\rho g a^2 / 9\eta$. В данном случае

$$u = 2 \cdot (4250 - 950) \cdot 9,81 \cdot (2,6 \cdot 10^{-8})^2 / (9 \cdot 0,0022) = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$$

Коэффициент диффузии (8.8), $D = k_B T / 6\pi\eta a$

$$D = 1,38 \cdot 10^{-2} \cdot 293 / (6\pi \cdot 0,0022 \cdot 2,6 \cdot 10^{-8}) = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Соответствующая ему величина $\Delta r = (2Dt)^{1/2}$ среднеквадратичного смещения за время $t=1$ с

$$\Delta r = (2 \cdot 3,7 \cdot 10^{-12} \cdot 1)^{1/2} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

Из сравнения этой величины со скоростью оседания частиц следует, что на начальном этапе установления равновесного состояния взвеси частиц указанного размера доминирует их хаотичное движение. С течением времени усиливается роль седиментации, поскольку ее результат нарастает пропорционально времени, а результат теплового движения – пропорционально корню квадратному из времени, т.е. слабее. Оба результата станут сопоставимыми по величине по прошествии времени $t_e = 2D/u^2$, определяемого условием $2Dt = (u t_e)^2$, т.е. через $t_e = 2 \cdot 3,7 \cdot 10^{-12} / (2,2 \cdot 10^{-9})^2 = 1,6 \cdot 10^6$ с. Другие характерные времена процесса седиментации это время полного оседания частиц $t_s = H/u$ в отсутствии диффузии: $t_s = 0,27 / 2,2 \cdot 10^{-9} = 1,2 \cdot 10^8$ с и время $t_0 = a\vartheta/u\vartheta_s$ появления осадка на дне сосуда (слоя плотно уложенных частиц толщиной, равной их размеру, где

$\vartheta_s = 1/(1+\delta/a)^3$ – объемная доля дисперсной фазы в осадке. Последняя по порядку величины близка к единице, поэтому приближенно

$$t_0 \approx a\vartheta/u = 2,6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,035 / 2,2 \cdot 10^{-9} = 0,4 \text{ с.}$$

Далее во времени высота осадка будет увеличиваться.

Определяющим параметром распределения частиц по высоте является больцмановский фактор $mgH/k_B T$, где $m = 4\pi a^3(\rho - \rho_0)/3$ – масса частицы с поправкой на закон Архимеда. Она равна

$$(4/3) \cdot \pi (2,6 \cdot 10^{-8})^3 \cdot (4250 - 950) = 2,43 \cdot 10^{-19} \text{ кг, так что}$$

$$mgH/k_B T = 2,43 \cdot 10^{-19} \cdot 9,81 \cdot 0,27 / (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293) = 158,6.$$

В последующих вычислениях концентрация дисперсной фазы может выражаться в любых единицах. В задании она выражена объемной долей дисперсной фазы во взвеси, поэтому далее она и будет использоваться. Все формулы параграфа 8.3 сохраняют силу при замене в них счетной концентрации N частиц их объемной долей ϑ . В частности формула нормирования (8.16) распределения Больцмана (РБ) будет выглядеть следующим образом:

$$\vartheta_0 = \vartheta_r mgH/k_B T [1 - \exp(-mgH/k_B T)]^{-1}$$

и дает

$$\vartheta_0 = 0,035 \cdot 158,6 \cdot [1 - \exp(-158,6)]^{-1} \approx 0,035 \cdot 158,6 = 5,57$$

Максимально возможная величина предэкспоненциального множителя РБ в принципе не может быть больше 1, а в данном конкретном случае – не больше чем

$$\vartheta_s = (1 + 1,4 \cdot 10^{-9} / 2,6 \cdot 10^{-8})^3 = 0,85$$

Поскольку $\vartheta_0 > \vartheta_s$, то это указывает на наличие осадка при равновесном распределении дисперсной фазы, а над осадком РБ описывается формулой

$\vartheta = 0,85 \exp[-mg(h-H_s)/k_B T]$, в которой H_s – высота слоя осадка. Она определяется решением уравнения материального баланса (8.19) при наличии осадка

$$\vartheta_r H = \vartheta_s H_s + \vartheta_s k_B T / mg [1 - \exp(-mg[H-H_s]/k_B T)]$$

Это трансцендентное уравнение. Оно решается методом итераций. На первом шаге итерационной процедуры можно принять, что все вещество находится в осадке. Тогда $\vartheta_r H = \vartheta_s H_{s1}$ и в первом приближении высота осадка

$$H_{s1} = \partial_r H / \partial_s = 0,035.0,27/0,85 = 0,011 \text{ м.}$$

Сейчас можно в следующем (втором) приближении оценить количество вещества во взвеси, основываясь на значении высоты осадка в первом приближении:

$$V_{v2} = \partial_s k_B T / mg [1 - \exp(-mg[H - H_{s1}] / k_B T)]$$

А именно:

$$V_{v2} = 0,85 \cdot (H/158,6) [1 - \exp(-158,6(H - H_{s1})/H)] = 0,00145 [1 - \exp(-158,6[0,27 - 0,011]/0,27)] = 0,00145 [1 - \exp(-158,6 \cdot 0,959)] \approx 0,00145 \text{ м.}$$

По величине показателя экспоненты видно, что в данном случае влияние высоты осадка на количество вещества во взвеси пренебрежимо мало и потому можно ограничиться результатами второго шага итерации и принять: $H_s = H_{s1} = 0,0011 \text{ м}$, $V_v = V_{v2} = 0,00145 \text{ м}$.

Величина $mgH/k_B T = 158,6$ является характеристическим параметром распределения Больцмана и при расчетах полезно через нее выражать другие величины: $k_B T / mg = H/158,6$ и $mg / k_B T = 158,6/0,27$. Заметим так же, что количество вещества во взвеси, в осадке и его общее количество в системе имеет размерность метров, поскольку оно представлено как объем дисперсной фазы, приходящейся на единицу площади дна сосуда. Общее количества вещества в системе V_r (на 1 м^2 дна) равно, очевидно, $\partial_r H = 0,035.0,27 = 0,00945 \text{ м}$, а в осадке $V_s = \partial_r H_s = 0,85.0,011 = 0,008$. Как и следовало ожидать, найденные величины удовлетворяют условию материального баланса: $V_r = V_s + V_v$.

Литература

1. Бибик Е.Е. Кинетика структурирования и разделения фаз дисперсной системы в поле сил тяжести. ЖПХ. 1997. Т. 70. № 8. С. 1258-1262
2. Бибик Е.Е., Попова Е.А. Фрактальная модель коагулирующей суспензии. ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 19-23
3. Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд. МГУ. 1982. С. 348

4. Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под ред. Барановой В.И. – М.: Высшая школа. 1989. С. 288
5. Бибик Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии: Учебное пособие. – С-Пб., СПбГИ(ТУ). 2004. С. 32

9. Кинетика коагуляции и структурирование дисперсных систем

9.1 Введение

Принципиальное отличие неустойчивой к коагуляции системы от устойчивой состоит в том, что состояние первой непрерывно изменяется. Описание свойств такой системы требует введения величин и параметров, которые являются функциями времени. Важнейшая из них — это гранулометрический состав (грансостав) дисперсной системы. Он непрерывно изменяется в сторону увеличения количества крупных частиц за счет уменьшения числа мелких частиц вследствие слипания последних. Типичная постановка задачи нахождения грансостава в произвольный момент времени предполагает, что в исходном состоянии (до начала коагуляции) система была монодисперсной. Допустимость такого упрощения обусловлена тем, что диапазон размеров частиц исходной системы всегда конечен по величине, тогда как коагуляция ведет к неограниченному росту размера частиц (флокул) и соответствующему неограниченному расширению диапазона их размеров. По сравнению с диапазоном размеров частиц коагулированной суспензии исходную систему с удовлетворительной точностью можно считать монодисперсной. Сказанное тем более справедливо, чем дальше зашел процесс коагуляции и чем значительнее вызванные ею изменения структурного состояния взвеси.

Гранулометрический состав коагулирующей дисперсной системы в любой момент времени в принципе может быть вычислен с помощью фундаментальных уравнений кинетики коагуляции Смолуховского. Однако для реализации этой возможности необходимо с помощью других уравнений учесть изменение в процессе коагуляции ряда параметров, влияющих на скорость коагуляции, в некоторых случаях даже на направление этого процесса. Прежде всего, это изменение структуры частиц, поскольку вместо исходных монолитных частиц при коагуляции образуются более или менее рыхлые флокулы. Их размер, гидродинамические свойства, плотность, концентрация, скорость оседания влияют на процесс коагуляции. Таким образом, коагуляция, структурирование, оседание частиц оказываются разными сторонами единого сложного процесса эволюции дисперсной системы. Задача заключается в нахождении параметров и

способов, с помощью которых можно описать этот процесс всесторонне. С этой целью первоначально необходимо рассмотреть по отдельности каждый из основополагающих процессов – коагуляцию дисперсной системы, ее структурирование и расслоение под действием силы тяжести и затем найти связь этих процессов.

9.2 Элементы кинетики коагуляции Смолуховского

Скорость коагуляции выражается числом частиц, исчезающих за единицу времени в единице объема, т.е. производной dN/dt от концентрации частиц N по времени t [1]. При быстрой коагуляции, условием которой является равенство нулю потенциального барьера, любое столкновение частиц приводит к их слипанию. Таким образом, в этом случае

$$dN/dt = -K \quad (9.1)$$

где K - число столкновений между частицами в единице объема за единицу времени. Кинетическая теория дает, как известно, $K=8\pi DRN^2$. Здесь D - коэффициент диффузии частиц и R - радиус взаимного захвата - т.е. расстояние, начиная с которого дальнейшее поведение частиц определяется не их случайными блужданиями, а взаимодействием.

В рамках теории устойчивости коллоидов (теории ДЛФО) радиус захвата - это расстояние между центрами частиц R , которому отвечает максимум на потенциальной кривой их взаимодействия. При этом чаще всего величина зазора между поверхностями частиц много меньше радиуса частиц a , поэтому с хорошей точностью можно считать, что $R=2a$. Коэффициент диффузии $D = k_B T / 6\pi\eta a$ так же определяется радиусом частиц, поэтому частота столкновений K оказывается независимой от их размера:

$$K = 8N^2 k_B T / 3\eta \quad (8.2)$$

Именно благодаря этому обстоятельству уравнение (9.1) легко интегрируется. В общем же случае при коагуляции размер частиц (флокул) увеличивается, что в

принципе должно влиять на вероятность их столкновения и тогда она становится функцией времени, что сильно усложняет решение уравнения (9.1).

Если потенциальный барьер взаимодействия частиц не равен нулю, то не каждое столкновение частиц приводит к их слипанию (явление медленной коагуляции). Вводя долю w эффективных (приводящих к слипанию) столкновений, получим элементарное уравнение кинетики медленной коагуляции:

$$dN/dt = -wsN^2 \quad (9.3)$$

В этом уравнении $s=8k_B T/3\eta$ - кинетический коэффициент уравнения кинетики коагуляции. Интегрирование (9.3) по времени в пределах от $t = 0$, когда концентрация частиц имеет некоторое начальное значение N_o , до произвольного момента времени t и соответствующей ему концентрации N дает $(1/N - 1/N_o) = wst$ или

$$N = N_o / (1 + t/t^*) \quad (9.4)$$

где $t^* = 1/wsN_o$ - некоторое характерное время процесса коагуляции. Подставив сюда $s=8k_B T/3\eta$, получим:

$$t^* = 3\eta / 8k_B T N_o w \quad (9.5)$$

Согласно полученному уравнению при $t = t^*$ $N = N_o / 2$, т.е. это время, за которое концентрация уменьшается вдвое и называется оно временем половинной коагуляции. Следует иметь в виду, что левая часть формулы (9.4) представляет собой общую концентрацию флоккул всех размеров. В их число входят и первичные частицы и флоккулы, которые могут состоять из десятков или сотен слипшихся первичных частиц. Каждая из флоккул, независимо от размера выступает как равноправная кинетическая единица, способная сталкиваться с любой другой флоккулой или первичной частицей, внося вклад в общую скорость коагуляции.

Кроме концентрации флоккул состояние коагулирующей взвеси в любой момент времени можно характеризовать средним числом первичных частиц $\nu = N_o/N$ в одной флоккуле. Согласно (9.4)

$$\nu = 1 + (t/t^*) \quad (9.6)$$

Одновременно это число имеет смысл безразмерного времени от начала процесса коагуляции, выраженного в периодах полураспада раствора t^* . Параметр ν может так же использоваться и как одна из характеристик размера флоккул.

В рамках простейшего варианта теории Смолуховского, в котором кинетический коэффициент не зависит от размера флоккул, можно так же вычислить концентрацию флоккул любого размера в произвольный момент времени, но более актуально решение другой задачи - нахождение геометрических характеристик флоккул, в первую очередь их размера и зависимости кинетического коэффициента от размера флоккул.

9.3 Фрактальная размерность и структура флоккул

В основе разнообразных коагуляционных превращений дисперсных систем лежит фиксация взаимного положения частиц за счет их слипания. Она может охватывать только небольшие группы частиц (флокулы), а может распространяться на все частицы дисперсной системы. В последнем случае образуется сплошная сетка из взаимосвязанных частиц. Флокулы можно в этом смысле считать фрагментами будущей сплошной сетки. В молекулярной физике аналогичная совокупность связанных атомов называется кластером.

Связь между числом частиц в одной флоккуле ν , размером частиц r и размером флоккулы R (рис. 9.1) выражается формулой [2]

$$\nu = (R/r)^d \quad (9.7)$$

Показатель степени d этой формулы называется фрактальной размерностью флоккул, а саму формулу следует рассматривать как определение понятия "фрактальная размерность".

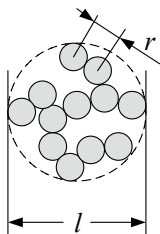


Рис. 9.1

Размер частиц здесь представлен длиной связи r соседних частиц, которая часто совпадает с диаметром частиц $2a$. В качестве геометрического размера флоккулы выступает диаметр R описанной вокруг флоккулы сферы. Для наглядности можно считать, что флоккула помещена в сферический контейнер указанного размера с жесткими непроницаемыми стенками. Фрактальная размерность характеризует плотность заполнения контейнера связанными частицами: чем больше фрактальная размерность, тем более плотную структуру имеет флоккула. Физический (точнее, геометрический) смысл, диапазон значений этого параметра и некоторые закономерности можно уяснить из приводимых ниже примеров флоккул с регулярной структурой.

При описании структуры флоккул будет использоваться понятие её "элементарной ячейки" – блока из минимального числа связанных частиц, который отражает в себе все геометрические особенности более сложных структур, строящихся по типу элементарной ячейки. Простейший вид структуры – это линейная цепочка частиц (рис. 9.2а). В цепочке любой длины $v=(R/r)^1$ и, следовательно, $d = 1$. При заполнении всего объема произвольной трехмерной фигуры по любому периодическому закону – с гексагональной (рис. 9.2б), кубической (рис. 9.2в) или иной структурой элементарной ячейки, число частиц n внутри фигуры равно отношению ее объема R^3 к объему ячейки r^3 , вмещающей только одну частицу, т.е. $v=(R/r)^3$. В этом случае, согласно (9.7), фрактальная размерность $d = 3$.

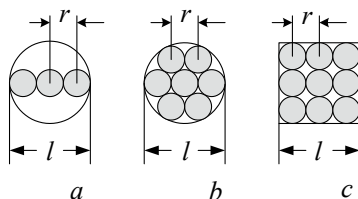


Рис. 9.2

При заполнении пространства связанными частицами с некоторой промежуточной плотностью упаковки, фрактальная размерность флоккулы (короче - фрактальность) будет иметь некоторую промежуточную между 1 и 3 величину. Таким образом, значение фрактальности трехмерных структур должно находиться в диапазоне от 1 до 3. Понятие "фрактальность" является обобщением понятия размерности пространства, причем она может иметь и дробную величину. Последнее обстоятельство объясняет происхождение терминов "фрактальная размерность", "фракталы" (объекты с фрактальными свойствами) и других. Они происходят от слова fraction - часть (имеется в виду часть целого числа).

По способу образования фракталы - это иерархические объекты, возникающие при связывании в единое целое объектов предыдущего поколения по тем же геометрическим правилам, по которым устроен объект предыдущего поколения. Самым младшим из них является элементарная ячейка, состоящая из монолитных первичных частиц. Старшие (i -тые) члены иерархии имеют ту же структуру, что и элементарная ячейка, но ее элементами являются не первичные частицы, а флоккулы предыдущего ($i-1$ поколения). В этом заключается свойство геометрического подобия структур разного порядка. Примеры регулярных плоских (двухмерных) фрактальных флоккул показаны ниже на серии рисунков 9.3-9.6. Самый мелкий элемент фрактальной структуры, который выглядит на приведенных рисунках как монолитная частица, может в действительности оказаться флоккулой и иметь ту же структуру, что и более крупный фрагмент структуры, показанный на рисунках. Конечно, это может оказаться и монолитной элементарной частицей.

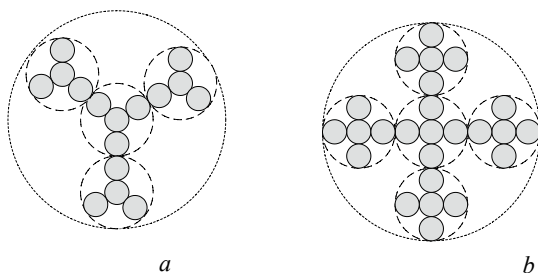


Рис. 9.3

Если структура имеет регулярный характер, то это дает возможность предсказать связь между числом частиц во флокule и ее размером и, следовательно, вычислить фрактальную размерность флокule. Однако не для всяких типов элементарных ячеек это полезно и просто. Если потребовать чтобы формула (9.7) сохраняла силу вплоть до флокule размером в одну частицу, т.е. и при $\nu = 1$, то геометрический центр иерархии структур должен быть всегда занят одной частицей. Структура, показанная на рис. 9.6, этому условию не удовлетворяет - ее геометрический центр частицей не занят (занят полостью между четверкой частиц). На рисунках рис. 9.5 и 9.6 некоторые блоки только намечены, их внутренняя структура идентична структуре полностью прорисованных блоков.

Еще более важное требование к структуре флокул состоит в том, что она должна включать только связанные частицы, а это значит, что связь флокул младшего поколения внутри флокule старшего поколения осуществляется только через непосредственный контакт первичных частиц. В случае ячейки типа трехлучевой звезды (рис. 9.3a) это требование оказывается несовместимым со свойством геометрического подобия для флокул третьего поколения и старше. То же самое относится к ее трехмерному аналогу - объемно центрированному тетраэдру (структура молекулы метана и решетки алмаза). Четырехлучевая плоская звезда (рис. 9.3b) и ее трехмерный вариант (объемно центрированный куб - ОЦК), гексагональная плоская (рис. 9.4) и трехмерная ячейки удовлетворяет всем перечисленным требованиям.

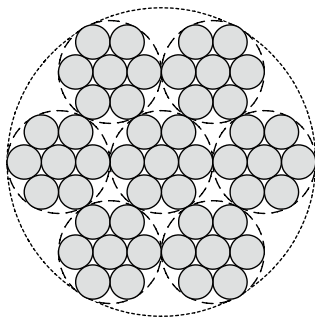


Рис. 9.4

Центральная частица ОЦК (рис. 9.3b) имеет 8 ближайших соседей (координационное число $z = 8$), а количество частиц в элементарной ячейке $q=z+1$ будет равно 9. Диаметр R сферы, в которую вписывается эта ячейка, равен трем диаметрам частиц ($R=3r$).

Отношение $k = R/r$ диаметра R элементарной ячейки к диаметру r частицы равно 3 независимо от структуры элементарной ячейки при условии, что ее центр так же занят частицей. Требование связанности всех частиц в элементарной ячейке и равенства числа частиц, связанных с центральной, координационному числу z , означает, что центральная частица всегда окружена слоем соседей толщиной в один диаметр частицы и потому диаметр ячейки всегда будет в три раза больше диаметра ее ядра – структурной единицы (частицы или контейнера), занимающей центр ячейки.

Структура второго поколения (рис. 9.3b) сохранит те же пропорции между параметрами этой структуры и структуры предыдущего поколения. В итоге в структуре ОЦК второго поколения ($i = 2$) число v первичных частиц будет равно 81 (т.е. 9^2). В общем случае в иерархической структуре i -того порядка

$$v = q^i \quad (9.8)$$

Размер контейнера R_i , вмещающего эту структуру из 81 частиц, увеличится еще в k раз по сравнению с размером R_{i-1} контейнера предыдущего поколения ($R_i = k R_{i-1}$), поэтому

$$R/r = k^i \quad (9.9)$$

Логарифмируя формулы (9.8) и (9.9) и исключая из них номер поколения i , получим $\ln v = \ln(R/r) (\ln q / \ln k)$ или, после потенцирования,

$$v = (R/r)^{\ln q / \ln k} \quad (9.10)$$

Отсюда, в соответствии с определением фрактальной размерности (9.7), видно, что

$$d = \ln q / \ln k \quad (9.11)$$

Следовательно, для регулярных фрактальных флоккул с элементарной структурной ОЦК $d = (\ln 9 / \ln 3) = 2$. Фракталы с элементарной ячейкой гексагонального типа ($k=3, q=13$) имеют размерность $d = 2.335 = (\ln 13 / \ln 3)$.

Фрактальная структура, которую можно построить из элементарных ячеек не сферической, а кубической формы из 27 частиц (рис. 9.5), будет иметь размерность $d = (\ln 27 / \ln 3) = 3$, что и следовало ожидать, поскольку она соответствует полному заполнению трехмерного пространства частицами.

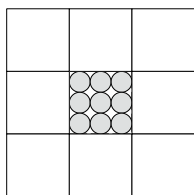


Рис. 9.5

Если ту же кубическую ячейку заключить в описанную вокруг нее сферу и, как и во всех других случаях, создавать структуру следующего поколения из таких элементарных ячеек заключенных в сферический контейнер, то фрактальность будет заметно меньше: $d = 2,25 \quad [\ln 27 / \ln(3^{0.5})]$. Здесь учтено, что диаметр

описанной вокруг куба сферы равен диагонали куба, которая в $3^{0.5}$ раз больше его ребра. В соответствии с общими правилами структура строится так, что бы сферы, очерчивающие соприкасающиеся ячейки предыдущего поколения, не пересекались и расстояние между частицами, обеспечивающими связь соседних ячеек, было таким же как внутри ячейки. В данном случае это означает, что блоки кубической формы связаны между собой вершинами кубов.

Почти все что сказано о параметрах фракталов, образованных из 27-частичной элементарной кубической ячейки (рис. 9.5) справедливо и для структур, образованных из 8-частичной (рис. 9.6) ячейки. В частности, фрактальность структур, образованной из 8-частиной элементарной кубической ячейки будет равна $3=(\ln 8 / \ln 2)$.

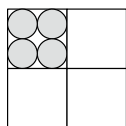


Рис. 9.6

Различие лишь в том, что основное соотношение фрактальной геометрии флокул (9.7) будет справедливым только при большом числе частиц во флокуле, поскольку центр кубической элементарной ячейки из 8 частиц не занят частицей и потому случай $V=1$ явно не может быть реализован. Впрочем, и во всех других случаях результаты расчетов абсолютно точны, только если флокула имеет завершённую структуру, т.е. содержит столько же флокул младшего поколения, сколько первичных частиц в элементарной ячейке. Практически это означает, что число частиц во флокуле должно строго соответствовать формуле (9.8). В остальных случаях возникают отклонения в большую или меньшую стороны с примерно равной вероятностью, поэтому в среднем ошибка нивелируется.

Последнее обстоятельство (статистически правильные результаты при наличии заметных отклонений в описании свойств отдельных флокул) позволяет перенести выявленные на регулярных структурах закономерности на структуры, образующиеся из флокул первого поколения случайной формы или формы, не удовлетворяют требованиям полного геометрического подобия. Статистически принцип подобия структур младшего и старшего поколения при коагуляционном укрупнении флокул выполняется, так как закон коагуляции остается неизменным

по мере укрупнения флоккул. Величина фрактальной размерности при этом становится эмпирическим параметром, хотя возможны и ее теоретические расчеты на базе тех или иных предположений о значении параметров q и k в формуле (9.11). Эта область физики и химии коллоидов интенсивно развивается, главным образом в направлении компьютерного моделирования процесса коагуляции.

9.4 Параметры состояния взвеси и ее коагуляционное структурирование

По мере укрупнения флоккулы становятся более рыхлыми. Характеристикой флоккул в этом отношении может служить внутрифлоккулярная концентрация - объемная доля дисперсной фазы внутри флоккулы $\vartheta_{in} = \nu r^3 / R^3$. Размер флоккулы R , в соответствии с (9.7), выражается через число частиц в ней:

$$R = r \nu^{1/d} \quad (9.12)$$

Раскрывая с помощью этой формулы величину R в выражении для ϑ_{in} , получим:

$$\vartheta_{in} = \nu^{(d-3)/d} \quad (9.13)$$

Рыхлые флоккулы занимают во взвеси значительно большую долю объема ϑ_v , чем сами частицы дисперсной фазы: $\vartheta_v = N R^3$, где N - концентрация флоккул ($1 / \text{м}^3$). Выполнив ту же замену, что и в предыдущем случае, а так же имея в виду, что произведение $N_0 r^3$ концентрации первичных частиц N_0 на куб их размера r^3 - это объемная доля дисперсной фазы во взвеси ϑ , получим объемную долю флоккул во взвеси:

$$\vartheta_v = \vartheta \nu^{(3-d)/d} \quad (9.14)$$

Как и следовало ожидать $\vartheta_{in} \vartheta_v = \vartheta$.

Согласно формуле (9.14) доля объема, занимаемого во взвеси флоккулами, растет по мере укрупнения флокул неограниченно. В действительности эта величина не может быть больше единицы. Условие

$$\vartheta_v = 1 \quad (13.15)$$

- это условие заполнения флоккулами всего объема дисперсной системы, т.е. условие их слияния в единую, сплошную структурную сетку из взаимосвязанных частиц (рис. 9.7). Иначе говоря, это условие структурирования взвеси частиц [3]. Разумеется, что при этом всякие коагуляционные процессы прекращаются.

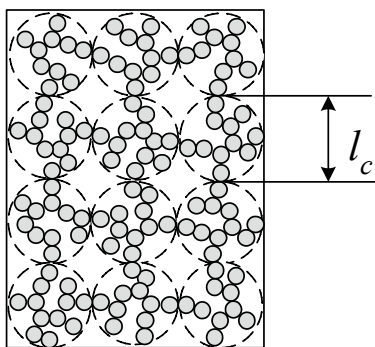


Рис. 9.7

Из (9.14) и (9.15) находим критическое число частиц V_c в одной флоккуле, при котором происходит структурирование:

$$V_c = (1 / \vartheta)^{d/(3-d)} \quad (9.16)$$

и соответствующий ему размер флокул l_c - размер фрактальных доменов, из которых состоит структурная сетка (рис. 9.7). Этот параметр играет важную роль при рассмотрении реологических свойств дисперсных систем.

$$l_c = r (1 / \vartheta)^{1/(3-d)} \quad (9.17)$$

Время t достижения того или иного состояния легко найти с помощью формулы (9.6): $t = (v - 1) t^*$, подставляя сюда соответствующие величины v и времени коагуляции t^* . В частности, время t_c перехода коагулирующей взвеси в структурированное состояние будет:

$$t_c = (v_c - 1) t^* \quad (9.18)$$

Структурирование - одно из видимых и важных проявлений процесса коагуляции. Оно возможно, когда этот процесс заходит достаточно глубоко. Другое универсальное проявление коагуляции, которое заметно уже на начальном этапе коагуляции – это ускорение процесса расслоения взвеси на две или большее число фаз – осадок, взвесь и свободную от частиц среду. Принципиальное отличие оседания коагулирующей взвеси от оседания агрегативно устойчивой взвеси заключается в том, что как скорость этого процесса, так и концентрация оседающей субстанции при коагуляции меняется (увеличивается) во времени. Под субстанцией подразумеваются и первичные частицы взвеси, и флоккулы, и сплошная структурная сетка, которая так же подвержена оседанию (уплотнению) под действие силы тяжести.

В связи с этим следует отметить, что описание этих двух важнейших для технологии процессов - коагуляции и оседания дисперсных систем не может быть полным и всесторонним, если их рассматривать по отдельности. Коагуляция через размер флокул и долю занимаемого ими пространства влияет на скорость оседания дисперсной фазы. Скорость коагуляции в свою очередь зависит от концентрации флокул (частиц) и их размера, которые непрерывно меняются как в пространстве, так и во времени, в том числе за счет оседания. Система уравнений, описывающих эти взаимосвязанные процессы, поддается только численному решению (см. Решение типовых задач). Однако это не устраняет надобности в аналитическом описании тех же зависимостей. Только простые и обозримые формулы позволяют проследить влияние различных условий и физических процессов на эволюцию дисперсной системы, и на ее состояние в произвольный момент времени и по окончании всех процессов.

Однако получить такие зависимости можно при достаточно сильном упрощении задачи.

Очевидно, что многие свойства коагулированных дисперсных систем зависят от гидродинамических характеристик флокул. Наглядная и практически полезная демонстрация такой зависимости приведена ниже на примере оседания флокул в поле сил тяжести.

9.5 Скорость оседания флокул

Для описания процесса оседания коагулирующей взвеси необходимо располагать выражением для скорости u_v движения флокулы под действием силы тяжести. Естественнo при этом предположить, что к флокулам любого порядка V можно применить формулу Стокса:

$$u_v = 2 \Delta \rho_n g R^2 / 9 \eta \quad (9.19)$$

заменяв в ней радиус частиц a на радиус флокул R и разность плотностей $\Delta \rho$ частиц ρ и среды ρ_o на разность плотностей $\Delta \rho_v$ флокул ρ_v и среды. Такая замена предполагает, что рыхлую флокулу можно в гидродинамическом отношении считать сплошным телом. Справедливость этого предположения требует обоснования. В связи с чем необходимо условиться относительно критерия гидродинамической сплошности движущегося в некоторой среде объекта. Для этого введем предварительное определение понятия "облако" как области повышенной концентрации частиц, граничащей с той же средой, которая является частью облака. Очевидное свойство облака - это его способность двигаться относительно среды, как единое целое, не смешиваясь с ней. В то же время можно наблюдать и такие области повышенной концентрации частиц, которые довольно быстро рассеиваются, смешиваясь со средой (например, выбросы дыма из трубы). На языке количественных понятий это различие означает, что облако способно двигаться относительно окружающей ее среды быстрее чем отдельные частицы, образующие облако. Его можно характеризовать размером R и объемной долей ϑ_{in} дисперсного вещества в облаке.

Плотность облака ρ_v , как и любой дисперсной системы, определяется плотностью дисперсной фазы ρ и ее долей ϑ_{in} в облаке:

$$\rho_v = \rho_o + \vartheta_{in}\Delta\rho \quad (9.20)$$

где $\Delta\rho = \rho - \rho_o$ разность плотностей дисперсной фазы ρ и среды ρ_o . С помощью формулы Стокса легко найти отношение скоростей оседания облака, как сплошного объекта, и одной частицы в одинаковой среде. Оно очевидно равно $\vartheta_{in} R^2/a^2$, где a - радиус частиц образующих облако. Отсюда следует, что это отношение будет больше единицы, т.е. облако будет двигаться быстрее отдельной частицы при условии:

$$\vartheta_{in} > (a / R)^2 \quad (9.21)$$

Полученное неравенство имеет более общий смысл. Оно выражает условие перехода от миграционного к гидродинамического режиму движения (смешивания) сред разного состав, например, сточных вод сбрасываемых в водоем или выбросов дыма и пыли в атмосферу. В силу своей универсальности условие (9.21) может по разному толковаться в разных ситуациях. В связи с задачей коагуляции оно означает, что флоккула при движении обтекается средой как сплошное тело. Ее гидродинамический радиус R можно в таком случае приравнять радиусу сферы, вмещающей флоккулу. При фрактальной структуре флоккулы ее размер R и число первичных частиц v во флоккуле связаны соотношением $v=(R/a)^d$, а средняя внутрифлоккулярная концентрация дисперсной фазы в ней $\vartheta_{in} = v^{(d-3)/d}$ (9.13) или $\vartheta_{in}=(a/R)^{3-d}$. Подстановка ϑ_{in} в неравенство (9.21) дает условие преобладания скорости оседания флоккул над скоростью оседания отдельных частиц $(a/R)^{3-d} > (a/R)^2$. Так как $a < R$, то оно будет выполняться при $d > 1$, т.е. всегда, за исключением случая линейных цепочечных агрегатов, когда $d=1$ и скорости оседания цепочки и частицы совпадают. На этом основании фрактальная флоккула может считаться сплошным телом (только в гидродинамическом смысле) и тогда к ней можно применить формулу Стока (9.3). Выполнив в этой формуле серию подстановок:

$R = av^{1/d}$, $R^2 = av^{2/d}$, $\Delta\rho_n = \Delta\rho v^{(d-3)/d}$ и $R^2 \Delta\rho_v = \Delta\rho a^2 v^{(d-1)/d}$, получим :

$$u_v = (2\Delta\rho ga^2/9\eta) v^{(d-1)/d} \quad (9.22)$$

или

$$u_v = u v^{(d-1)/d} \quad (9.23)$$

где $u = 2\Delta\rho ga^2/9\eta$ - скорость оседания единичной частицы. Как видно из полученной формулы, скорость оседания флоккул всегда больше в $v^{(d-1)/d}$ раз, чем скорость оседания индивидуальных частиц (кроме случая $d=1$ – простой цепочки), т.е. коагуляция всегда будет ускорять оседание взвеси.

9.6 Альтернатива: расслоение или структурирование

В процессе оседания частиц коагулирующей взвеси в общем случае формируется минимум три разных слоя: осадок, взвесь и свободная от частиц среда (рис. 9.8). В дальнейшем будет предполагаться, что плотность дисперсной фазы выше, чем плотность среды и потому слой осадка высотой H_s расположен в нижней части сосуда, слой свободной от частиц среды высотой H_L (в дальнейшем "жидкость") остается в верхней части сосуда и собственно взвесь занимает остальную, среднюю часть сосуда. Высота слоя взвеси равна, $H - (H_s + H_L)$, где H – высота сосуда, точнее столба исходной взвеси с равномерно распределенной дисперсной фазой с концентрацией ϑ . По умолчанию принимается так же, что среда является жидкой, а дисперсная фаза – твердым веществом, т.е. рассматривается расслоение суспензий или зольей. Предполагается наличие четкой границы, разделяющей эти слои суспензии. На практике они не всегда видимы, но теоретически существуют, хотя деление на взвесь и осадок может осуществляться по разным признакам. В этом параграфе осадком считается та часть суспензии в нижней части сосуда, где флоккулы плотно уложены под действием силы тяжести и образовали сплошную структурную сетку. Иначе говоря, осадок это часть дисперсной системы, где $\vartheta_v=1$.

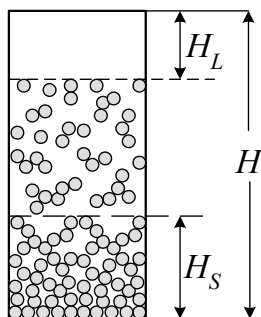


Рис. 9.8

Считается, что сетка обладает необходимой прочностью и не уплотняется под действием собственного веса. Концентрация дисперсной фазы в осадке и в прилегающем слое взвеси не изменяется скачком и потому визуально эта граница может быть и незаметна. Наоборот, граница взвеси и жидкости должна быть согласно принятой модели процесса четко видна. Это согласуется с экспериментально установленными закономерности оседания коагулирующих взвесей.

Скорость накопления осадка dH_s/dt равна $u_v \vartheta_v$. Раскрыв входящие сюда величины с помощью формул (9.14) и (9.23) получим уравнение

$dH_s/dt = u \vartheta v^{2/d}$, которое легко интегрируется после замены $dt = t^* dv$, вытекающей из равенства $v = 1 + t/t^*$. Считая, что начало оседания совпадает с началом коагуляции, интегрировать следует в пределах от $v=1$ ($t=0$) до некоторого текущего числа частиц n во флокule (текущего момента времени). В сущности, величина V здесь выступает как безразмерное время, длительность которого выражается в периодах коагуляции t^* . В итоге получим следующее выражения для толщины слоя осадка [4]:

$$H_s = u \vartheta t^* [d/(d+2)] [v^{(d+2)/d} - 1]; \quad \vartheta_s = v^{(d-3)/d} \quad (9.24)$$

Здесь же приведена формула для концентрации дисперсной фазы в осадке ϑ_s на высоте H_s . Она совпадает с концентрацией дисперсной фазы ϑ_{in} (9.13) внутри флоккул в момент их соприкосновения с осадком. Таким образом, эта пара формул дает в параметрическом виде зависимость концентрации дисперсной фазы от высоты внутри слоя осадка. Следует обратить внимание на то, что в отличие от осадков в устойчивых к коагуляции взвесьях (см. главу 8), здесь концентрация в осадке $\vartheta_s = \vartheta_{in}$ переменна по высоте. На дне $\vartheta_s=1$, а на границе со взвесью совпадает с концентрацией дисперсной фазы во взвеси ϑ . Внутри столба оседающей взвеси, которая еще продолжает коагулировать и оседать, концентрация дисперсной фазы ϑ постоянна по высоте. Это следствие того, что все флоккулы считаются одинаковыми и оседают с одинаковой скоростью, так что во времени изменяется (уменьшается) только высота столба коагулирующей взвеси. При этом высота слоя осадка H_s и слоя свободного от частиц слоя в верхней части сосуда H_L увеличиваются во времени.

Скорость продвижения dH_L/dt границы между взвесью и слоем свободной от частиц жидкости равна, согласно (8.23) $u_v(1 - \vartheta_n)$. Целесообразно, однако, вычислить сумму скоростей движения этой границы и границы осадок/взвесь: $dH_q/dt = dH_s/dt + dH_L/dt$, которая является скоростью их сближения и одновременно скоростью сокращения высоты слоя взвеси. Она оказывается равной просто величине u_v . Интегрирование выражения (9.23) по времени с помощью той же замены $dt = t^* dv$ что и в предыдущем случае дает суммарную толщину $H_q = H_s + H_L$ слоя осадка и жидкости в произвольный момент относительного времени n

$$H_q = u \, t^* [d/(2d-1)] [v^{(2d-1)/d} - 1] \quad (9.25)$$

что позволяет вычислить высоту слоя жидкости над слоем взвеси

$$H_L = H_q - H_s \quad (9.26)$$

На рисунке 9.9 показана зависимость от времени высоты осадка и положения нижней границы слоя чистой жидкости над столбом взвеси, построенная по этим формулам.

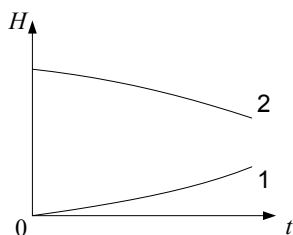


Рис. 9.9

Очевидно, что процесс оседания завершится, когда взвесь полностью перейдет в осадок и тогда суммарная толщина H_q слоя осадка и слоя жидкости станет равной высоте H всего столба суспензии. Подставив $H_q=H$ в уравнение (9.25) и решив его относительно размера флокул v , получим значение числа частиц во флокуле v_p , при котором завершится процесс оседания:

$$v_p = \{[(2d - 1)/d](H/ut^*) - 1\}^{d/(2d-1)} \quad (9.27)$$

Соответственно, время завершения процесса расслоения t_p будет:

$$t_p = (n_p - 1) t^* \quad (9.28)$$

Полное расслоение и структурирование представляют собой альтернативные варианты завершения эволюции коагулирующей взвеси. Очевидно, что фактически эволюция завершится тем исходом, который наступит раньше: Если $t_p < t_c$, то расслоение произойдет до перехода взвеси в структурированное состояние. В обратном случае полного расслоения не произойдет – взвесь перейдет в структурированное состояние и на этом все процессы в дисперсной системе прекратятся. Эквивалентным образом

лимитирующий процесс эволюции выбирается по значениям критических значений размеров флоккул v_p и v_c . Таким образом, соотношение

$$v_c < v_p \quad (9.29)$$

представляет собой условие доминирования структурирования над расслоением.

К моменту структурирования суспензия разделяется на три слоя (рис. 9.10): слой осадка высотой H_s , структурированный слой H_c и слой жидкости H_s над ним. Осадок имеет переменную плотность, определяемую системой уравнений (9.24) (рис. 9.10)

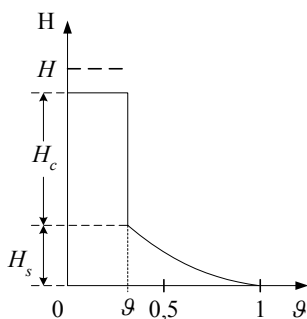


Рис. 9.10

При $v_c \ll v_p$ толщины осадка и слоя жидкости составляют пренебрежимо малую величину по сравнению с высотой $H_c = H - H_q$ столба структурированной взвеси, а в общем случае соотношение между высотами каждого из трех слоев (осадок, структура и жидкость) может быть произвольным. Распределение дисперсной фазы в осадке определяется, как уже отмечалось, парой уравнений (9.24).

Полученные выше критерии эволюции взвеси исходили из предположения, что флоккулы, как и коагуляционная структурная сетка, имеют достаточно высокую прочность. На самом деле она ограничена и определяется прочностью f_c контактов соседних частиц во флоккулах. Детально механические свойства флоккул и осадков рассматриваются в главе Реология.

Как было показано выше, плотность флоккул, а, следовательно, и среднее число контактов на единицу объема флоккулы падает с увеличением их размера. Пропорционально этому снижается и прочность флоккул по мере увеличения их размера. В то же время на флоккулу действует сила ее собственного веса, которая при оседании в вязкой среде преобразуется в гидродинамическую силу – силу трения набегающих потоков жидкости о поверхность флоккулы. Этот поток смывает с поверхности флоккулы ее внешние наиболее рыхлые слои до тех пор, пока сила сцепления частиц не сравняется с силой трения, приходящейся на одну частицу. Последняя оказывается равной силе веса f_g одной частицы, так что указанное равенство сил определяет гравитационно равновесный размер флоккул:

$$v_g = f_c / f_g \quad (9.30)$$

В итоге условие (9.29) доминирования структурирования или расслоения в эволюции коагулирующей дисперсной системы сохраняет свою силу при выполнении двух дополнительных условий:

$$v_g > v_c, \quad v_g > v_p \quad (9.31)$$

Если окажется, что $v_g < v_c$ и $v_g < v_p$, то структурирования не произойдет, а будет идти оседание флоккул, но уже с неизменной во времени скоростью

$$u_g = u \, v_g^{(d-1)/d} \quad (9.32)$$

и с постоянной плотностью образующегося на дне осадка. Возможны и другие комбинации трех основных параметров v_g , v_c и v_p , лимитирующих процесс эволюции. В каждом случае его результат будет чем-то отличаться от результатов эволюции при других комбинациях этих параметров.

В этом параграфе приведен простейший вариант теории, описывающей эволюцию взвеси. Упрощение заключается в том, что вместо реальной взвеси полидисперсных флоккул в расчетах фигурирует взвесь монодисперсных флоккул, характеризуемая их средним размером (относительной массой v). Несмотря на упрощение, выявлено наличие ряда факторов, лимитирующих процессы

коагуляции и оседания. Длительность коагуляции, а с ней и максимальный размер флоккул ограничены или структурированием или расслоением взвеси или достижением гидродинамически равновесного размера флоккул. В последнем случае реальная взвесь становится действительно монодисперсной. Полный вариант теории должен основываться на уравнениях кинетики коагуляции, учитывающих полидисперсность флоккул коагулята и их перераспределение по высоте вследствие различия скоростей оседания.

9.7 Уравнение кинетики коагуляции

Даже если в исходной дисперсной системе, склонной к коагуляции, все частицы первоначально имеют одинаковый размер через некоторое время она превратится в полидисперсную систему, так как в результате коагуляции возникает очень широкий спектр размеров частиц (точнее флоккул). Более того, в процессе коагуляции этот спектр непрерывно изменяется, сдвигаясь в сторону укрупнения флоккул.

Коагулирующая дисперсная система может быть представлена как совокупность флоккул различного типа. В данном случае тип флоккул - это число m первичных частиц во флоккуле m -го типа. Оно может принимать значения от 1 до бесконечности.

Символ вида N_i далее будет обозначать численные ($1/\text{м}^3$) концентрации флоккул i -го типа, а символами вида s_{ij} - вероятность парного столкновения флоккул типа i и j .

Фундаментальное уравнение кинетики коагуляции Смолуховского

$$\frac{dN_m}{dt} = 4\pi \left(\sum_{i=1}^{m-1} s_{i(m-i)} N_i N_{m-i} - N_m \sum_{i=1}^{\infty} s_{im} N_i \right) \quad (9.33)$$

представляет скорость dN_m/dt изменения концентрации N_m флоккул m -той фракции как сумму двух слагаемых. Первое - приращение их концентрации при парных столкновениях флоккул i -го и $(m-i)$ -го типов, которые выбраны так, что общее число частиц $i+(m-i)$ в одной паре столкнувшихся флоккул равно числу частиц m во вновь образующейся флоккуле m -го типа. Второе слагаемое

- это убыль концентрации флоккул m -того типа за счет их столкновения с флокулами любого другого типа. Вероятность слипания столкнувшихся флоккул принимается равной единице (условие быстрой коагуляции).

Основная проблема кинетики коагуляции полидисперсных систем состоит в том, что для описания процесса коагуляции необходимо составить и совместно решить столько уравнений типа (9.33), сколько фракций коагулята содержит полидисперсная система. Обычные способы математического описания гранулометрического состава предполагают наличие непрерывного спектра размеров, т.е. бесконечное число фракций, а, следовательно, и уравнений. Решение системы уравнений в такой постановке невозможно. Эта трудность обходится упомянутым выше способом – непрерывное распределение представляется как совокупность конечного числа дискретных фракций [3].

Вероятность столкновения частиц непосредственно зависит от коэффициента взаимной диффузии частиц, который равен сумме коэффициентов диффузии частиц относительно среды и, следовательно, пропорционален сумме обратных радиусов частиц ($1/R_i + 1/R_j$). Радиус захвата сталкивающихся частиц или флоккул равен сумме их радиусов ($R_i + R_j$). Вероятность столкновения пропорциональна произведению этих двух величин, которое может быть выражено через отношение размеров частиц. Это приводит к известному выражению (формуле Мюллера) для вероятности S_{ij} парного столкновения частиц размером R_i и R_j в процессе их теплового движения

$$s_{ij} = (k_B T / 6\pi\eta) \{ 4 + [(R_i / R_j)^{1/2} - (R_j / R_i)^{1/2}]^2 \} \quad (9.34)$$

Применимость этой формулы к флокулам предполагает, что в гидродинамическом отношении их можно считать сплошными телами. Допустимость такого предположения рассмотрена в параграфе 9.5.

Отношение размеров R_i/R_j флоккул можно, согласно (9.12), заменить отношением числа частиц в них: (i/j) в степени $1/d$, а уравнение (9.34) - уравнением

$$s_{ij} = (k_B T / 6\pi\eta) \{ 4 + [(i/j)^{1/2d} - (j/i)^{1/2d}]^2 \} \quad (9.35)$$

Оно, как и уравнение (9.34), при равенстве размеров ($i=j$) сталкивающихся частиц (флокул) сводится к формуле $s = 8k_B T / 3\pi\eta$ для кинетического коэффициента уравнения коагуляции монодисперсной взвеси (см. параграф 9.2).

Еще одна проблема чрезвычайно усложняет решение и без того сложной системы множества уравнений кинетики коагуляции с переменными коэффициентами S_{ij} . Это оседание частиц (флокул). Его роль становится тем заметнее, чем дальше заходит процесс коагуляции и чем шире становится спектр размеров флокул за счет увеличения количества крупных флокул. Их скорость оседания u заметно больше чем скорость мелких флокул. Различие в скоростях оседания разных флокул приводит к тому, что гранулометрический состав взвеси – ее нижние слои непрерывно обогащаются крупными флокулами, а верхние слои обедняются этой фракцией и обогащаются тонкими фракциями флокул в силу эффекта встречного течения среды при оседании дисперсной фазы (см. главу 8). Отметим, что уравнение оседания полидисперсной взвеси даже без коагуляции не может быть решено аналитическими методами. Тем более это относится ко всей системе уравнений эволюции взвеси, включающей в себя уравнения коагуляции, уравнения оседания и уравнения материального баланса (сохранения) для всех фракций. Уравнения сохранения выражают тот факт, что суммарное изменение концентрации dN_m/dt каждой фракции (1) в некотором слое взвеси складывается из изменения $\partial N_m / \partial t$, обусловленного участием данной фракции в коагуляции и в переносе (подводе и отводе) данной фракции частиц (флокул) $\partial (N_m u_m) / \partial h$ в соседние слои, обусловленного различием ее потоков на границах слоя:

$$dN_m/dt = \partial N_m / \partial t + \partial (N_m u_m) / \partial h \quad (9.36)$$

Заметим так же, что существуют концентрационные и временные ограничения применимости уравнений кинетики коагуляции. Они обусловлены возможностью перехода взвеси в процессе коагуляции в структурированное состояние или достижением флокулами гравитационно равновесного размера (9.30). Заранее сформулировать условия этих переходов невозможно, так их

выполнимость не может быть проверена прежде чем будут выполнены необходимые вычисления состояния взвеси в каждом слое. Например, величина ϑ_e представляет собой сумму объемных долей ϑ_{ei} , занимаемых во взвеси флоккулами каждого типа, а они могут быть получены только в результате совместного решения уравнений кинетики коагуляции и оседания флокул. Это возможно только численными методами.

Решение уравнений эволюции коагулирующей взвеси (9.33), (9.36) реализовано в соответствующей программе для вычислительной машины. В ее алгоритме на первом этапе рассчитывается новый, измененный благодаря коагуляции, гранулометрический состав (грансостав) каждого слоя взвеси за некоторый достаточно малый интервал времени. На втором этапе за тот же интервал времени рассчитывается изменения гранулометрического состава слоев $\partial(N_m u_m)/\partial h$ за счет переноса флокул между слоями. Эта пара процедур многократно повторяется, давая зависимость от времени грансостава, общей концентрации дисперсной фазы и объемной доли флокул каждого размера в каждом слое. Слои, в которых доля объема, занятого флоккулами достигает предельно возможного значения, например $\vartheta_e=1$, считаются структурированными, а те слои, где достигается предельно возможная концентрация дисперсной фазы ϑ , относятся к несжимаемому осадку. Вычисляются высота этого осадка, высота столба структурированной взвеси и положение верхней границы всей взвеси как функции времени. Результаты вычислений протоколируются и из них можно делать любые выборки данных – зависимость грансостава любого слоя от времени, распределения любой из фракций по высоте в любой момент времени и тому подобное.

Алгоритм решения системы уравнений эволюции взвеси включает в себя корректирование хода вычислений при возникновении тех или иных особенностей состояния взвеси, в том числе и при ее переходе в структурированное состояние. В этом состоянии коагуляционные процессы прекращаются и уравнения эволюции взвеси сводятся к уравнениям деформации (уплотнения) неоднородного по свойствам структурного столба, которые должны решаться методами реологии неньютоновских дисперсных систем. Однако, исходные данные для этого - зависимость распределения дисперсной фазы по высоте к моменту структурирования всей взвеси, может быть получена только

решением полной системы уравнения эволюции суспензии.

Упрощенный вариант решения уравнений эволюции применим к наиболее важным для практики концентрированным суспензиям. Увеличение концентрации дисперсной фазы сильно изменяет соотношение характерных времен основных процессов эволюции – укрупнения флоккул и расслоения взвеси. Время коагуляции, а следовательно и перехода в структурированное состояние уменьшается, а время оседания при этом резко возрастает за счет увеличения вязкости структурированной взвеси. В итоге можно пренебречь временем структурирования и перераспределением концентрации дисперсной фазы за это время и рассматривать только процесс сжатия однородного по высоте структурированного столба взвеси под действием силы собственного веса. Предыстория взвеси при этом не имеет значения. Определяющими параметром является распределение плотности дисперсной фазы ϑ по высоте и удельная прочность связи частиц в структуре.

9.8 Медленная коагуляция

Потребностям технологии дисперсных систем в большей мере отвечает описание процесса коагуляции при более реалистичном виде потенциала взаимодействия частиц – явно выраженном преобладании сил притяжения между частицами на расстояниях сопоставимых с размером частиц (наличием потенциальной ямы) и наличием сильного отталкивания на расстояниях порядка молекулярных размеров (наличием потенциального барьера). Развитие теории дисперсных систем в этом направлении положено Фуксом [1] в его уравнении диффузии частиц в поле сил их взаимодействия:

$$J=8\pi DR^2[n'(R) + n(R)U'(R)/ k_B T] \quad (9.37)$$

Здесь J - поток частиц к одной из них, рассматриваемой как поглощающий центр всех остальных приближающихся к нему частиц, D - коэффициент диффузии частиц, R - расстояние от поглощающего центра, $n(R)$ - концентрация частиц как функция расстояния, $n'(R)$ - ее градиент, $U'(R)$ - градиент потенциала взаимодействия (сила), k_B - постоянная Больцмана и T - температура.

Необратимость коагуляции означает исчезновение частиц при достижении ими расстояния равного диаметру r частицы (радиусу захвата), что учитывается граничными условиями при решении уравнения (9.37): $n(r)=0$ и $n(\infty)=n_0$. Здесь n_0 - концентрация частиц на бесконечном удалении от центра их захвата. Постоянство потока J во времени t (стационарность процесса коагуляции) позволяет свести задачу к обыкновенному дифференциальному уравнению. Его решение дает [1] радиальную функцию распределения частиц $n(R)$, одно из слагаемых которой пропорционально величине потока J :

$$n(R) = n_0 \exp[-U(R)/k_B T] \left\{ 1 - \frac{J}{8\pi D n_0} \int_R^\infty \frac{\exp[U(R)/k_B T]}{R^2} dR \right\} \quad (9.38)$$

Условие необратимости коагуляции $n(r)=0$ выполняется при равенстве нулю выражения в фигурных скобках. Отсюда следует формула для интенсивности стационарного потока частиц J к центру захвата

$$J = 8\pi D n_0 \int_d^\infty \frac{\exp[U(R)/k_B T]}{R^2} dR \quad (9.39)$$

Она означает ослабление потока частиц к поглощающему центру и соответствующее замедление необратимой коагуляции в w раз, где

$$w = d \int_d^\infty \exp[U(R)/k_B T] \frac{dR}{R^2} \quad (9.40)$$

Для технологии (водоочистка, осветление вин, соков и др.) важна возможность ускорения коагуляции и прогнозирования эффективности тех или иных мер при решении этой задачи. В связи с этим полезен детальный анализ приведенных уравнений.

Эффект замедления необратимой коагуляции достигается, если интеграл в формуле (9.40) дает величину большую, чем $1/r$. Это заведомо реализуется при положительных значениях энергии взаимодействия частиц $U(R)$. При отсутствии

взаимодействия ($U = 0$) он равен $1/r$ и $w=1$, т.е. замедление отсутствует. В общем же случае функция $U(R)$, как и ее производная $F(R) \equiv U'(R)$ знакопеременна. Уравнение (9.37) не накладывает каких-либо ограничений на вид этой функции, поэтому можно рассчитывать на применимость формул (9.37) – (9.40) и при переходе к случаю доминирующего притяжения частиц, которое должно ускорять коагуляцию. Действительно, если на достаточно протяженном интервале расстояний будет преобладать притяжение, т. е. будет $\exp[U/kT] < 1$, то интегрирование по всему диапазону расстояний может дать величину меньшую, чем $1/r$. Тогда w будет меньше 1, что означает ускорение коагуляции. Численное интегрирование (9.40) с произвольным потенциалом типа ДЛФО подтвердило это ожидание, но при этом обнаружилась парадоксальная тенденция – рассчитанный указанным способом эффект ускорения коагуляции ослабевает с увеличением концентрации электролита сверх его порогового значения, т.е. с усилением притяжения частиц, что, конечно, не может соответствовать действительности. Вероятная причина несоответствия – неосуществимость стационарного режима коагуляции, заложенного в выводе уравнения (9.38). Поэтому ответ на поставленные вопросы может дать решение уравнения Фукса (9.37), без каких-либо ограничивающих условий, в том числе и при произвольном виде потенциала ДЛФО. Это возможно только численными методами. Результатом такого решения является описание эволюция во времени потока частиц J к центру их захвата, который определяет скорость необратимой коагуляции, и функция распределения частиц $n(R)$ в окрестности этого центра. Ее интегрирование дает число обратимо связанных частиц.

В силу специфики численных методов решения область контроля пространства в окрестности центра поглощения частиц должна быть ограничена конечной величиной - сферой радиусом $R_k = R_i + Z$, где R_i - радиус захвата частиц и Z - толщина сферического слоя, в пределах которого проводятся вычисления концентрации, потока частиц и других параметров. В простейшем случае величина R_i приравнивается диаметру частиц $2a$, а в общем случае - величине $2a + x_1$, где x_1 - кратчайшее расстояние между поверхностями частиц, на котором сила их притяжения первый раз меняет знак с отрицательного на положительный (около 1,5 нм на рис. 9.11).

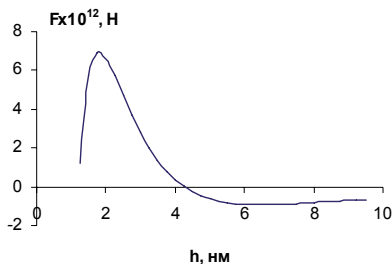


Рис. 9.11

Концентрация частиц на поверхности сферы захвата, т.е. при $R = R_i$ поддерживается равной нулю, а на внешней границе сферы контроля ($R = R_k$) – постоянной и равной концентрации n_0 частиц до начала процесса коагуляции.

Для решения уравнения (9.37) зона контроля состава и потоков разделена на K тонких слоев, толщиной Z/K каждый. В исходном состоянии во всех слоях задавалась одинаковая концентрация частиц равная n_0 , затем "включалась" их диффузия и движение, вызванное взаимодействием частиц с центром захвата. Вычислялась новая концентрация в каждом слое, обусловленная переносом частиц между соседними слоями за некоторый интервал времени δt . Текущая концентрация в слоях заменялась новой, после чего указанная процедура многократно (до 10^6 итераций) повторялась. Интервал времени назначался достаточно малым для предотвращения выхода расчетных величин за пределы физически допустимых значений. Кроме функции $n(R)$ на каждом шаге итерационной процедуры вычислялось число частиц N_k входящих в сферу контроля через ее внешнюю границу, число частиц N_i выходящих из нее за нижнюю границу сферы контроля, т.е. поглощаемых центром захвата, и интегральный по времени избыток $N = \sum \delta N$ числа частиц в сфере контроля на текущем шаге итерации, где $\delta N = N_k - N_i$ - изменение числа частиц в сфере контроля за один шаг итерационной процедуры. Эта величина предназначена для контроля стационарности процесса коагуляции: в стационарном состоянии

$N_k=N_i$, $\delta N=0$, а избыточное число частиц N в сфере контроля перестает зависеть от времени. Величина $J_k=N_k/\delta t$, является интенсивностью общего потока частиц к центру захвата, а величина $J_i=N_i/\delta t$ – интенсивностью потока, ответственного за скорость необратимой коагуляции, которая собственно и имеется в виду в [1]. Соответственно $J_k - J_i = \delta N/\delta t$ характеризует скорость накопления частиц в области действия сил притяжения частиц, т.е. скорость обратимой, неконтактной коагуляции.

В базовой конфигурации задачи были приняты следующие параметры: дисперсная система это взвесь твердых частиц в водном растворе электролита при нормальной температуре, потенциал взаимодействия частиц вида

$$U(h)=Be^{-\kappa h} - A/h \quad (9.41)$$

где h - кратчайшее расстояние между поверхностями частиц, задаваемое в пределах от Z/K до Z . Константы взаимодействия: $B=\pi a B^*$, $A=\pi a A^*$, где $B^*=2,2 \cdot 10^{-12}$ Дж/м (соответствует потенциалу поверхности 43 мВ) и $A^*=10^{-21}$ Дж/м - приведенные константы отталкивания и молекулярного притяжения соответственно. Радиус частиц $a=2 \cdot 10^{-8}$ м., их концентрация $n_0=3 \cdot 10^{20}$ м⁻³. Параметры K , Z и параметр Дебая κ раствора электролита варьировались в зависимости от цели исследования.

Численного решения уравнения (9.37) при условии $U = 0$, соответствующем быстрой коагуляции, дало результатам, совпадающие с известными результатами аналитического решения того же уравнения. При стационарном режиме коагуляции при $U = 0$ решение уравнения (9.37) дает зависимость концентрации частиц от расстояния R до центра их захвата:

$$n(R)=(J/8\pi D)(1/R_i - 1/R) \quad (9.42)$$

В том числе на внешней границе R_k сферы контроля

$$n(R_k)=(J/8\pi D)(1/R_i - 1/R_k) \quad (9.43)$$

где концентрация известна: $n(R_k) = n_0$, что позволяет вычислить интенсивность J стационарного потока при заданном радиусе сферы контроля R_k . В частности, если ее отодвинуть на бесконечность (принять $R_k = \infty$), то из формулы (9.43) получится известный результат:

$$J_{\infty} = 8\pi D n_0 R_i \quad (9.44)$$

При ограниченной толщине слоя контроля $R_k = R_i + Z$ и той же концентрации на его внешней границе $J = 8\pi D n_0 R_i R_k / Z$ или

$$J = J_{\infty} (1 + R_i / Z) \quad (9.45)$$

так что при $Z = \infty$ $J = J_{\infty}$ и формула (9.44) получается как частный случай формулы (9.45). При оговоренных выше параметрах дисперсной системы величина $J_{\infty} = 3200 \text{ с}^{-1}$. Напомним, что собственно скорость быстрой коагуляции dn/dt определяется уравнением

$$dn/dt = -Jn = -8\pi D R_i n^2 \quad (9.46)$$

Моделирование быстрой нестационарной коагуляции выявило следующие особенности: В первый момент времени скорость поступления частиц из окружающего пространства в сферу контроля J_k равнялась нулю, а скорость их захвата центом J_i была максимальной, так что отношение этих скоростей J_i / J_k равнялось бесконечности, число частиц в сфере контроля быстро уменьшалось, т.е. их избыток N был отрицательным. С течением времени отношение скоростей уменьшалось, приближаясь к единице, а величина дефицита частиц N в сфере контроля стабилизировалась, что и означало переход к стационарному режиму коагуляции. При этом $J_k = J_i = J$.

Значения параметров процесса коагуляции при достижении стационарного режима при ряде конечных значений Z представлены в таблице 9.1. Выбор толщины Z сферического слоя контроля вокруг центра захвата диктуется с одной стороны стремлением охватить возможно больший диапазон расстояний, а с

другой – к максимальной детализации пространственного распределения частиц в пределах этого слоя. Последнее требует разделения зоны контроля Z на большое количество K тонких подслоев, что увеличивает машинное время. Уменьшение числа подслоев уменьшает точность вычислений, так что выбранный диапазон значений Z (при $K=64$) является компромиссным между точностью вычислений и длительностью расчетных процедур. В третьем столбце указано ориентировочное время перехода процесса коагуляции к стационарному режиму.

Таблица 9.1 Параметры кинетики коагуляции
при отсутствии взаимодействия частиц

Z , нм	J , с^{-1}	$t \times 10^6$, с	J_{∞} , с^{-1}
8	20000	2	3330
16	12600	6	3610
24	9400	14	3520
32	8000	25	3550
∞		∞	3200

Точно оно не может быть определено, так как полная стационарность процесса достигается при бесконечно большом времени. Мерой приближения процесса к стационарному служит отношение величин J_i / J_k . В стационарном режиме оно должно быть равно 1.

Представленные в таблице значения относятся к состоянию, при котором это отношение было не более 1,01. В последнем столбце таблицы приведены значения J_{∞} предельной скорости быстрой коагуляции, вычисленные по указанным в таблице модельным скоростям коагуляции J с помощью формулы (9.45). Как видно, они практически совпадают с классическим значением 3200 с^{-1} этого параметра, вычисленным по формуле (9.44). Время достижения стационарного состояния, как и следовало ожидать, увеличивается с увеличением толщины слоя контроля, поскольку при этом уменьшается средняя по слою величина градиента концентрации частиц n_0/Z , являющегося в данном случае единственной движущей силой процесса коагуляции. При $Z = \infty$ оно станет бесконечным, что подтверждает высказанное выше предположение о причине некорректности оценки эффекта ускорения коагуляции электролитом по формуле (9.40).

Таким образом, моделирование процесса коагуляции при нулевом уровне взаимодействия частиц дало результаты, хорошо согласующиеся с результатом (9.44) классической теории, что говорит о применимости алгоритма численного решения уравнения (9.37) для более реалистичных условий эволюции коагулирующей взвеси, учитывающих взаимодействие частиц.

Силовая функция взаимодействия $F(h) \equiv U'(h)$, фигурирующая в уравнении (9.37), в общем случае имеет максимум (силовой барьер) и минимум (силовую яму). В том числе эти параметры имеют конечную величину и при критической концентрации электролита, при которой исчезает потенциальный барьер отталкивания частиц (максимум функции (5) становится равным нулю). Получаемые при этом результаты иллюстрируются функциями распределения частиц в различные моменты времени от начала коагуляции при критической концентрации электролита и $Z=16$ нм (рис. 9.12). Как и следовало ожидать, максимум концентрации расположен на расстоянии, соответствующем минимуму потенциальной энергии взаимодействия частиц или нулевой величине силы взаимодействия (рис. 9.11).

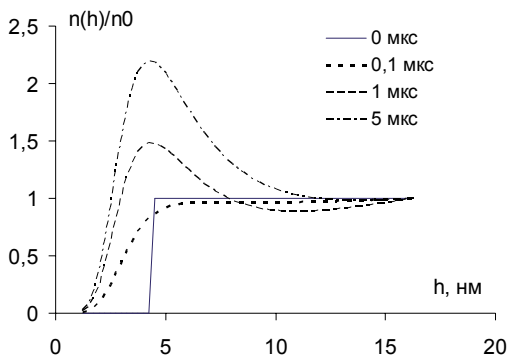


Рис. 9.12

Зависимость концентрации частиц от расстояния по прошествии $5 \cdot 10^{-6}$ секунды практически соответствует их стационарному распределению. Ниже приведены значения ряда параметров стационарного состояния взвеси, полученных при $Z=16$ нм и различных значениях параметра Дебая κ раствора электролита. На

рисунке 9.13 они представлены зависимостями коэффициента скорости быстрой стационарной коагуляции J , избыточного числа частиц N в сфере контроля и времени t достижения стационарного режима коагуляции от отношения α/α_c текущего значения параметра Дебая α к его критическому значению α_c .

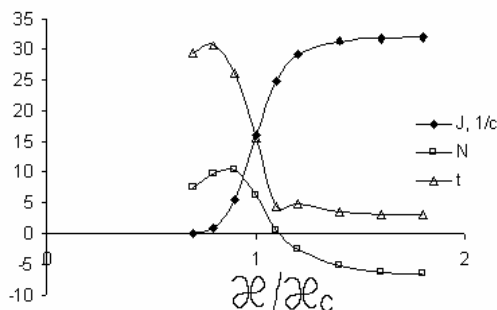


Рис. 9.13

Поскольку на рисунке 9.13 показаны величины разного порядка, то для графического отображения они приведены к одному графическому масштабу с помощью множителей. Их истинные величины можно вычислить по формулам: $10^4 J$, $0,01 N/N_0$, $10^{-5} t$. Здесь N_0 – число частиц в сфере контроля в начальном состоянии: $N_0 = n_0(4\pi/3)[(2a+Z)^3 - R_1^3]$. Причем $R_1 = 2a + x_2$, где x_2 – расстояние, на котором сила взаимодействия частиц второй раз меняет знак ($x_2 \approx 4,2$ нм на рис. 9.11). Указанный выше способ задания величины N_0 отражает используемое при моделировании представление о вероятном распределении частиц в зоне контроля до начала процесса коагуляции. В данном случае считается, что до начала коагуляции в зоне контроля частицы присутствуют только в области преобладания сил притяжения и их концентрация здесь совпадает с концентрацией вне зоны действия межчастичных сил.

Таким образом, скорость коагуляции при закритических концентрациях электролита (при увеличенных значениях параметра Дебая) заметно больше, чем скорость коагуляции при критической концентрации. При $Z=16$ нм примерно двукратное ускорение достигается при увеличении отношения α/α_c от 1 до 1,6.

При уменьшении концентрации электролита скорость коагуляции сильно уменьшается в соответствии с известными результатами [1].

Время достижения стационарного состояния максимально вблизи критической концентрации электролита и составляет малую долю от времени быстрой коагуляции по Смолуховскому (0,0003 с при указанных выше условиях). При наличии силового барьера в области силовой ямы накапливается избыток частиц. Он так же максимален вблизи критической концентрации электролита. Повышение концентрации электролита ведет к уменьшению величины силового барьера, а ее понижение – к уменьшению глубины силовой ямы. То и другое снижает запас частиц N в области силовой ямы. Существенно, что частицы накапливаются здесь только на нестационарной стадии коагуляции. В стационарном режиме их число N поддерживается неизменным благодаря равенству скоростей ввода частиц J_k в зону контроля и вывода J_i из нее внутрь сферы захвата частиц.

Выше параметр Z был введен только как мера необходимая для численного решения уравнения (9.37), но он является и важной характеристикой состояния коагулирующей системы - определяет область пространства вблизи центра захвата частиц, в пределах которой процесс контролируется диффузией и силовой миграцией частиц. За её пределами сохраняется состояние, заданное начальными условиями или некоторыми внешними воздействиями. Например, перемешивание взвеси поддерживает постоянство концентрации частиц не только по объему сосуда, но в периферийных частях зоны контроля потоков частиц. Чем сильнее перемешивание (меньше Z), тем ближе к центру захвата продвигается зона взвеси с первоначальной концентрацией частиц, не измененной их переносом под влиянием диффузии и силовой миграции. Соответственно увеличивается средний градиент концентрации $n_0/(R_k - R_i)$ в окрестности центра захвата частиц, скорость процессов, контролируемых диффузией, и уменьшается время перехода в стационарный режим. Из общих соображений и приведенных результатов следует, что при $Z = \infty$ (в покоящейся среде) этот режим формально недостижим. То, что на практике он, вероятно, реализуется, означает, что абсолютный покой среды это математическая абстракция. В реальности всегда существуют более или менее интенсивные конвективные потоки и им соответствует некое конечное значение Z . Эффект

ускорения коагуляции при перемешивании так же хорошо известен из практики, что и отражает рассматриваемая модель этого процесса.

Количественно соотношение между интенсивностями переноса частиц потоком движущейся жидкой среды (перемешивания, в частности) и диффузионным потоком характеризуется критерием Пекле $Pe = \gamma L_1 / (D/L_2)$, где γ - скорость сдвигового течения, L_1 и L_2 - характерные геометрические параметры переноса частиц. В данном случае $L_1 = R_i$ и $L_2 = Z$. Сдвиговое течение становится существенным фактором в явлениях переноса частиц при $Pe > 1$, т.е. при $\gamma > D/Z R_i$, что при указанных выше параметрах дает $D = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\gamma \approx 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. При работе мешалки $\gamma \approx \omega L/l$, где ω - угловая скорость вращения мешалки, L - радиус лопасти мешалки и l - наименьшее из расстояний от лопасти до дна или стенок сосуда, которое имеет тот же порядок величины, что и L , поэтому $\gamma \approx \omega$. При скорости вращения мешалки 50 оборотов в секунду это $\approx 300 \text{ с}^{-1}$, что явно недостаточно для получения заметного эффекта при указанных выше параметрах дисперсной системы. Иначе говоря, возможность ускорения быстрой коагуляции коллоидных растворов находится за пределами обычных конструктивных параметров химической аппаратуры. Однако уже при увеличении размера частиц на один порядок возникает реальная возможность существенного ускорения коагуляции, особенно при докритических концентрациях электролита. Введение электролита для ускорения коагуляции в ряде случаев нежелательно (очистка сточных вод, пищевых продуктов). Эффект ускорения может быть достигнут и безреагентным способом – подбором оптимальных условий перемешивания. Представленные в таблице 9.2 результаты численного моделирования коагуляции иллюстрируют имеющиеся для этого возможности. Меньшей величине параметра Z соответствует более интенсивное перемешивание. Видно, что при пониженной концентрации электролита (при $\alpha/\alpha_c = 0,8$) четырехкратное увеличение интенсивности перемешивания (от $Z = 24$ до $Z = 6 \text{ нм}$) увеличивает коэффициент скорости коагуляции почти в пять раз. При перемешивании усиливается и действие электролита. Если при $Z = 16 \text{ нм}$ увеличение α/α_c от 1 до 1,6 ускорило коагуляцию вдвое (от 16040 до 31760 с^{-1}), то при $Z = 8 \text{ нм}$ – уже в 4 раза (от 15340 до 70460 с^{-1}).

Данные таблицы 2 указывают так же на наличие тенденции к замедлению коагуляции при чрезмерной интенсификации перемешивания (снижению J при $\alpha/\alpha_c = 1$ от 16040 до 11850 с^{-1} при уменьшении Z от 16 до 6 нм). Эта тенденция становится доминирующей в условиях, при которых обнаруживается неньютоновское поведение тиксотропных систем при течении. Размеры флоккул коагулята при этом определяются соотношением их прочности и величины напряжений, создаваемых во флоккулах гидродинамическими силами [4].

Таблица 9.2. Влияние параметра Z на скорость коагуляции.

	Z , нм				
	6	8	16	24	32
κ/κ_c	J , 1/с				
1,6		70460	31760	21210	
1	11850	15340	16040	13220	8220
0,8	1230	1100	925	288	

Моделирование этих явлений, имеет свои особенности и требуют отдельного рассмотрения. Отметим лишь, что при увеличении размера частиц от $2 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-8}$ м, при критической концентрации электролита и толщине зоны контроля $Z=16$ нм через $2 \cdot 10^{-6}$ секунд тенденции к стабилизации количества N неконтактно связанных частиц даже не намечается, а критерий стационарности режима J_i/J_k остается на уровне 10^{-4} . При увеличении интенсивности гидродинамического воздействия до уровня, соответствующего $Z=5$ нм критерий стационарности за то же время достигает величины 0,7 за счет уменьшения величины J_k . Это означает разрушение флоккул в потоке, и что для сравнительно крупных частиц стационарный режим коагуляции может быть достигнут только при достаточно интенсивном течении взвеси.

Таким образом, численное решение уравнения диффузии частиц в их собственном силовом поле дает более детальное описание процесса коагуляции, чем его аналитическое решение: воспроизводится функция распределения частиц в окрестности поглощающего их центра в любой момент времени, эволюция во времени этой функции и потока частиц к центру их захвата. Появляется возможность учета ряда дополнительных воздействий, влияющих на ход коагуляции – перемешивания и течения дисперсной системы, выявляется

склонность суспензий к обратимой коагуляции, существование термически и гидродинамически равновесных размеров флоккул коагулята. Отпадает необходимость в каких-либо упрощениях, типичных для аналитических решений уравнения переноса Фукса и уравнений кинетики коагуляции Смолуховского. В частности, излишним становится понятие "распад агрегатов", которое имеет однозначный смысл только при описании взаимодействия частиц функцией типа "потенциальная яма". При реальных или непрерывных модельных функциях типа ДЛФО подобные понятия заменяются спектром распределения частиц по расстояниям между ними, которому соответствует и их распределение по степени взаимной связанности.

9.9 Решение типовых задач [5]

9.9.1 Определить способ завершения коагуляции суспензии и параметры ее конечного состояния при заданной концентрации $\vartheta=0,17$ и плотности $\rho=3900$ кг/м³ дисперсной фазы, размере частиц $a=1,3 \cdot 10^{-6}$ м, высоте сосуда $H=0,2$ м, фрактальности коагулята $d=2,2$, плотности $\rho_0=1000$ кг/м³ и вязкости жидкой фазы $\eta=0,001$ Па.с. Температура $T=293$ К. Прочность единичного контакта частиц $f_c=1,4 \cdot 10^{-11}$ Н.

Элементарные расчеты дают объем одной частицы $v=9,2 \cdot 10^{-18}$ м, их счетную концентрацию $n=1,85 \cdot 10^{16}$ 1/м, скорость оседания $u=1,07 \cdot 10^{-5}$ м/с и время половинной коагуляции $t^*=5,02$ с.

При указанной фрактальности d показатели степени $x_1=(3-d)/d$, $x_2=(d+2)/d$, $x_3=(2d-1)/d$ в уравнениях (9.24), (9.25) будут: $x_1=0,36$, $x_2=1,91$, $x_3=1,55$. Соответственно этим значениям образование сплошной структуры произойдет при достижении флоккулами размера

$v_c=(1/\vartheta)^{1/x_1}=(1/0,17)^{1/0,36}=5,88^{2,75}=130$. Расслоение на осадок и слой чистой жидкости над ним произойдет при увеличении размера флоккул до величины $v_s=[(x_3 H/ut^*)-1]^{1/x_3}=[(1,55 \cdot 0,2/1,07 \cdot 10^{-5} \cdot 5,02)-1]^{1/1,55}=[(0,309/5,37 \cdot 10^{-5})-1]^{0,647}=5753^{0,647}=271$.

Из сравнения величин n_c и n_s следует, что $n_c < n_s$, т.е. раньше наступит структурирование, им и завершится процесс коагуляции и оседания дисперсной фазы. Так как разница n_c и n_s не велика, то к моменту структурирования под

столбом структурированной взвеси успеет образоваться сравнимый по высоте слой осадка переменной плотности. Более наглядная и информативная картина распределения дисперсной фазы по высоте складывается из результатов вычисления параметров состояния взвеси в разные моменты времени. Они представлены в таблице (9.3). Параметр ϑ_n это доля объема занятого во взвеси флоккулами коагулята, вычислена по формуле (9.14) при указанном в первом столбце значении относительного времени. Соответствующее абсолютному времени дано в столбце 2. Оно вычислено по формуле $t=(\nu-1)t^*$. Параметр ϑ_s это объемная доля дисперсной фазы в осадке (плотность осадка) на высоте H_s , указанной в соседнем столбце 5. Она совпадает с плотностью ϑ_{in} самих флокул при данном их размере ν и вычислена по формуле (9.13). Высота осадка H_s – по формуле (9.24), а высота слоя жидкости H_L над слоем коагулирующей взвеси по формулам (9.26), (9.25) в тот же момент времени. В нижней строке таблицы жирным шрифтом выделены величины, характеризующие состояние однородного столба структурированной суспензии.

Таблица 9.3 Кинетика структурирования и расслоения суспензии

ν	t, c	ϑ_n	ϑ_s	H_s, m	H_L, m
1	2	3	4	5	6
1	0	0,17	1	0	0
14	65,1	0,44	0,38	0,0007	0,0013
26,9	130	0,56	0,3	0,0026	0,003
39,9	195	0,65	0,26	0,0054	0,0049
52,9	260	0,72	0,24	0,0093	0,0066
65,8	326	0,78	0,22	0,0141	0,0083
78,8	391	0,83	0,2	0,0199	0,0096
91,8	456	0,88	0,19	0,0267	0,0108
105	521	0,92	0,18	0,0343	0,0116
118	586	0,96	0,18	0,0429	0,0121
131	651	1	0,17	0,0524	0,0123
			0,17	0,1877	

Объемная доля дисперсной фазы в нем остается такой же, как и в исходной

суспензии до начала ее коагуляции, а координата его верхней границы $Z=H-H_L$. Наглядно эти результаты представлены на рисунке (9.14) зависимостью концентрации дисперсной фазы (ее объемной доли) от высоты и кинетикой изменения высоты слоя осадка и чистой жидкости над слоем коагулята – на рисунке (9.15). Приведенные выше расчеты игнорировали возможность саморазрушения флоккул под действием силы собственного веса. Они соответствуют флокулам с большим запасом прочности. При ограниченной величине силы сцепления соседних частиц f_c , например, $f_c=1,4 \cdot 10^{-11}$ Н и силе веса частицы $f_g = v \Delta \rho g = 9,2 \cdot 10^{-18} (3900-1000) \cdot 9,81 = 2,6 \cdot 10^{-13}$ Н гидродинамически равновесное число частиц во флокуле $v_g = f_c / f_g = 53$. При коагуляции и оседании ход этих процессов и параметры состояния взвеси не отличаются от таковых для рассмотренного выше варианта с неограниченной силой сцепления частиц до тех пор, пока выполняется условие: $v \leq v_g$. После укрупнения флоккул до размера $v = v_g$ дальнейшее увеличение их размера прекращается, флокулы размером v_g оседают с неизменной во времени скоростью $u_g = u v^{(d-1/d)} = 1,07 \cdot 10^{-5} \cdot 53^{(2-2)} = 9,13 \cdot 10^{-5}$ м/с и на выпавшем ранее осадке образуют новый слой осадка с постоянной по высоте плотностью $\varrho_g = \varrho_m = v_g^{(d-3)/d} = 53^{(2-3)/2} = 53^{-0,364} = 0,23$. Нижняя граница h_s этого слоя равна величине H_s в момент достижения флокулами гидродинамически равновесного размера, т.е. примерно $h_s = 0,01$ м (смотри таблицу 1), а верхняя граница h_L вычисляется исходя из условия сохранения количества вещества в дисперсной системе: $\varrho H = \varrho_g (h_L - h_s) + \sum \varrho_s \Delta H_s$. В последнем слагаемом ΔH_s это высота слоя осадка с соответствующей плотностью ϱ_s . Суммирование проводится по осадку с переменной плотностью в нижней части сосуда (это четыре верхние строки таблицы 1) и дает примерно $\sum \varrho_s \Delta H_s = 0,0028$ м (по размерности это величина объема осадка, приходящегося на 1 м² площади дна сосуда, т.е. измеряется в метрах). При $\varrho = 0,17$ и $H = 0,2$ м $\varrho H = 0,034$ м, так что $(h_L - h_s) = (0,034 - 0,0028) / 0,23 = 0,135$ м. При $h_s = 0,0093$ м (см. таблицу 1) это дает $h_L \approx 0,14$ м. Координат одной точки ($h_L \approx 0,14$ м, $\varrho_g = 0,23$) достаточно для построения той части графика распределения твердой фазы, которое формируется на этапе оседания флоккул гидродинамически равновесного размера. На рисунке (9.13) оно показано жирной линией.

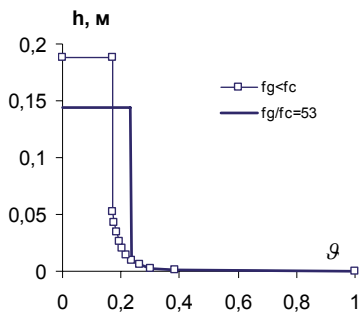


Рис. 9.14 Конечное распределение дисперсной фазы по высоте при разных соотношениях гравитационных и когезионных сил

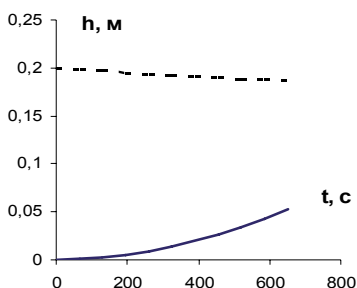


Рис. 9.15 Кинетика разделения фаз суспензии

9.9.2 Как изменится скорость коагуляции водной суспензии с частиц радиусом $a = 5 \cdot 10^{-7}$ м при закритической концентрации электролита и перемешивании суспензии со средней величиной градиента скорости течения $\gamma = 400 \text{ c}^{-1}$.

При закритической концентрации электролита происходит быстрая коагуляция и потому оценка величины эффекта перемешивания может быть основана на формуле (9.45). Он характеризуется отношением интенсивностей потоков частиц к центру их захвата при перемешивании J и без перемешивания J_∞ дисперсной системы:

$$J/J_\infty = (1 + R_i/Z)$$

Здесь R_i - радиус захвата частиц силами их взаимного притяжения, который

приближенно можно принять равным диаметру частиц, т.е. $R_i = 2a$ и Z - толщина слоя возле поверхности частиц, за пределами которого можно пренебречь влиянием диффузии частиц на их пространственное распределение. За пределами этого слоя благодаря перемешиванию поддерживается постоянная (не зависящая от расстояния до центра захвата) концентрация частиц n . Его толщина оценивается из условия, что интенсивность переноса частиц к центру захвата градиентным потоком $2na\gamma$ среды больше, чем интенсивность их диффузионного подвода Dn/Z к центру захвата. Отношение этих потоков представляет собой критерий Пекле Pe . Иначе говоря, Z определяется из условия $Pe > 1$, или $2a\gamma Z/D > 1$, откуда $Z > D/2a\gamma$. Коэффициент диффузии $D = kT/6\pi\eta a$ при указанных в задаче условиях ($\eta = 0,001$ Па·с) будет $D = 1,38 \cdot 10^{-21} / 6\pi \cdot 0,001 \cdot 5 \cdot 10^{-7} = 4 \cdot 10^{-13}$ м²/с и, следовательно

$$Z \geq 4 \cdot 10^{-13} / 2 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 400 \geq 10^{-9} \text{ м.}$$

Эффект ускорения коагуляции, равный примерно R_i/Z , достигнет при этом $2 \cdot 5 \cdot 10^{-7} / 10^{-9} = 1000$ раз.

С увеличением размера частиц относительное ускорение коагуляции J/J_∞ растет при перемешивании пропорционально $a^3\gamma$. Однако, при фиксированной концентрации дисперсной фазы ϑ и интенсивности перемешивания γ абсолютная скорость коагуляции $J \approx J_\infty R_i/Z$ перестает зависеть от размера частиц, поскольку константа скорости коагуляции без перемешивания J_∞ (9.44) в той же пропорции снижается за счет уменьшения счетной концентрации частиц n . Изменение коэффициента диффузии и радиуса захвата при этом взаимно компенсируются – произведение DR_i в формуле (9.44) не зависит от размера частиц, что справедливо только на начальном этапе коагуляции. Факторы, определяющие ход процесса быстрой коагуляции на ее поздних этапах, рассмотрены в предыдущей задаче на базе фрактальной модели коагулирующих суспензий.

Литература

1. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. – М.: ИЛ. 1955. 540
2. Смирнов Б.М. УФН. 1986.Т149. №2. С. 277-219
3. Бибик Е.Е., Попова Е.А. ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 19-23
4. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – С-Пб.: АНО НПО "Профессионал". 2004. С. 838
5. Бибик Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии: Учебное пособие. – С-Пб., СПбГТИ(ТУ). 2004. С. 32

10. Оптические свойства дисперсных систем

10.1 Рассеяние света в оптически неоднородной среде

Свет, проходящий через любую среду, претерпевает ряд изменений: меняется его интенсивность, спектральный состав, состояние поляризации. Изменение скорости и направления светового луча происходит на поверхностях вхождения света в среду и выхода из нее или в самой среде, если она оптически неоднородна. Среда называется оптически изотропной, если параметры светового луча не зависят от направления распространения света в среде или ориентации плоскости колебаний электрического вектора внутри среды. В обратном случае среда является оптически анизотропной.

Изменение интенсивности света, проходящего через любую среду, описывается законом Ламберта-Бера

$$J=J_0\exp(-EL) \quad (10.1)$$

где J - интенсивность прошедшего света, J_0 - интенсивность входящего в среду света, L - длина пути луча в среде, E - коэффициент ослабления света в среде. Оптические свойства среды характеризуются так же ее прозрачностью $P=J/J_0$ и экстинкцией $EL=-\ln(P)$.

Обычно $E > 0$, т. е. происходит ослабление проходящего света, но имеются особые среды, у которых $E < 0$, т. е. происходит усиление света. Это лазерные среды.

Ослабление луча света происходит по разным причинам. Универсальным механизмом ослабления интенсивности проходящего через вещество света является его рассеяние [1] на различных неоднородностях данной среды, включая преломление и отражение луча от крупных частиц, как частный случай рассеяния. При рассеянии не происходит потери энергии электромагнитного излучения, только изменяется направление его распространения. Поглощение света связано с превращением световой энергии в тепловую, превращением энергии световых квантов в химическую энергию (фотохимические реакции), в электрическую энергию (фотоэлементы) и в другие виды энергии, в том числе в световую с другой длиной

волны. Поглощение происходит и в оптически однородных средах, часто является специфическим свойством каждого вещества, позволяющим идентифицировать его по спектрам поглощения.

Рассеяние света наиболее характерно для коллоидных растворов. Визуально оно проявляет себя как мутность среды и является однозначным признаком ее коллоидного состояния. Основными факторами, определяющими интенсивность и законы светорассеяния, являются размер частиц и разница показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Слабо выраженное рассеяние света легко обнаружить при прохождении узкого пучка света через кювету с раствором в темном помещении. Оно наблюдается в виде светящегося следа луча (конуса Тиндаля). В разбавленном коллоидном растворе прозрачных веществ (латекса, табачного дыма и т. д.) при боковом освещении раствора рассеяние проявляется как его слабое голубоватое свечение (опалесценция). В ультрамикроскопе освещение организовано таким образом, что на темном неосвещенном фоне видно рассеяние на отдельных частицах в виде светящихся точек. Их можно сосчитать в поле зрения известного объема и тем самым определить счетную концентрацию части N .

Интенсивность рассеянного света пропорциональна концентрации частиц N , пока она не слишком велика. К нарушению пропорциональности ведёт многократное рассеяние в концентрированных растворах. При малых концентрациях рассеяние некоторым объемом V коллоидного раствора, пропорциональна произведению NV , т. е. общему числу рассеивающих частиц. На этой закономерности основан метод определения концентрации, называемый нефелометрией. В соответствующем приборе - нефелометре имеются две кюветы переменного объема V и V_x . В одну из них помещают раствор с известной концентрацией N , в другую - с неизвестной N_x . Путем изменения величин V и (или) V_x достигается выполнение равенства $J = J_x$, т. е. $NV = N_x V_x$, откуда находится $N_x = NV/V_x$.

Теория рассеяния света малыми диэлектрическими частицами создана Релеем. Малыми считаются частицы, размер которых a существенно меньше длины волны света λ . В таком случае действующее на частицу электромагнитное поле световой волны можно считать однородным. Рассеяние происходит потому,

что поле световой волны, главным образом его электрическая составляющая, индуцирует в частицах дипольный момент, который меняется во времени по знаку и величине (осциллирует) с частотой падающего на частицу света. Всякий осциллятор – частица или антенна радиопередающего устройства является излучателем электромагнитных колебаний, в том числе и световой частоты, поэтому длина волны излучаемого частицей света совпадает с длиной волны падающего на неё света. Интенсивность света j_r , излучаемого одной частицей в некотором направлении, при ее освещении естественным (неполяризованным) светом

$$j_r = \frac{9\pi^2 v (1 + \cos^2 \Theta)}{2R^2 \lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 j_0 \quad (10.2)$$

зависит от угла наблюдения Θ - угла между осью x , вдоль которой распространяется падающий на частицу свет, и вектором R , соединяющим центр частицы и приемник излучения. Здесь v — объем одной частицы или иного рассеивающего центра, n_2 и n_1 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно, λ — длина волны света и R - расстояние до приемника излучения, j_0 - интенсивность падающего на частицу света. Согласно формуле (10.2) пространственное распределение интенсивности излучаемого частицей света симметрично относительно оси x (рис. 10.1).

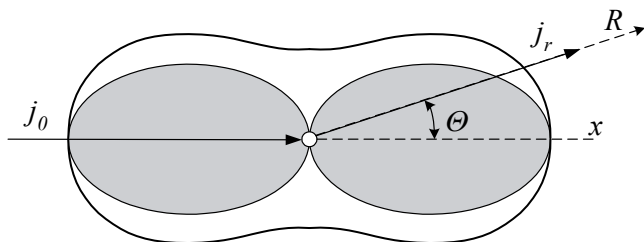


Рис. 10.1

Естественный свет после его рассеяния становится частично поляризованным. В множителе $(1 + \cos^2 \Theta)$ формулы (10.2) слагаемое 1 отображает долю излучения, поляризация которого перпендикулярна плоскости наблюдения, проходящей через ось x и вектор R . Слагаемое $\cos^2 \Theta$ представляет долю излучения с поляризацией лежащей в плоскости наблюдения. Под углом $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi$ обе доли одинаковы, а поскольку их поляризации взаимно перпендикулярны, то луч рассеянного вперед и назад света не поляризован. Та часть длины вектора j_r , которая проходит на рис. 10.1 по затененной части диаграммы рассеяния, представляет долю неполяризованного света в спектре рассеяния. Свет, рассеянный в направлении перпендикулярном оси x ($\Theta = \pi/2$, $\cos^2 \Theta = 0$) полностью поляризован, но его интенсивность вдвое меньше, чем вдоль оси x .

Интегрирование угловой зависимости интенсивности излучения (10.2) по углу Θ пределах от 0 и до π дает интенсивность света, рассеянного одной частицей по всем направлениям. Она, естественно, не зависит от радиуса сферы R , через которую проходит весь излучаемый частицей свет. Деление этой величины на интенсивность падающего света j_0 дает коэффициент ослабления свет частицей, а последующее умножение на концентрацию N частиц - коэффициент ослабления света (коэффициент экстинкции) $E = -\ln(J/J_0)/L$ оптически неоднородной средой за счет его рассеяния (формулу Релея):

$$E = \frac{24\pi^3 N v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2, \quad (2\pi a/\lambda) < 1 \quad (10.3)$$

Из формулы (10.3) следует, что при постоянстве объемной доли дисперсной фазы $\vartheta = Nv$ экстинкция EL , а с ней и рассеяние света, увеличивается с увеличением объема частиц v . В частности, рассеяние света должно увеличиваться в процессе коагуляции коллоидного раствора. При этом в формуле (10.3) должны фигурировать параметры флокулированной системы: число флокул N в единице объема, объем v одной флокулы и показатель преломления флокул n_2 . Эти

параметры, относящиеся к состоянию раствора до начала коагуляции, далее будут обозначаться символами N_0 , v_0 и n_s соответственно.

10.2 Оптическая диагностика устойчивости дисперсных систем

Стационарный процесс коагуляции описывается известной зависимостью общей концентрации флокул всех размеров от времени t :

$$N = N_0 / (1 + t/t^*), \quad t^* = 3\eta/8k_B T N_0 \quad (10.4)$$

где t^* - время половинной коагуляции, η - вязкость среды, k_B – константа Больцмана и T – температура. Отношение N_0/N представляет собой среднее число V индивидуальных частиц в одной флокule в произвольный момент времени t .

$$V = 1 + t/t^* \quad (10.4a)$$

Его можно так же рассматривать как среднюю относительную массу (размер) флокuly, выраженную числом масс индивидуальной частицы во флокule, и безразмерное время от начала процесса коагуляции, выраженное в периодах половинной коагуляции t^* . Число флокuly $N = N_0/V$ уменьшается, а средний объем флокuly $v \sim Vv_0$ растет в процессе коагуляции пропорционально средней массе флокuly V . Простейшая модель строения флокuly предполагает, что их плотность, а, следовательно, и показатель преломления n_2 , не зависят от размера флокuly. В таком случае произведение Nv^2 , фигурирующее в формуле Релея, можно заменить величиной ϑVv_0 , где $\vartheta = Nv$ – объемная доля дисперсной фазы во взвеси. В таком случае рассеяние света при коагуляции должно усиливаться пропорционально массе флокuly, а, следовательно, и времени коагуляции t (10.4a). Однако экспериментальные данные всегда демонстрируют депрессивный рост экстинкции EL во времени, представленной на графике рис. 10.2-"опыт" ее относительной величиной E/E_0 , где E_0 - коэффициент экстинкции до начала коагуляции.

Несоответствие ожидаемой и фактической зависимости экстинкции от времени может быть обусловлено увеличением полидисперсности флокuly по мере

развития процесса коагуляции. По формуле Релея (10.3) вклад $E_m \sim N_m v_m^2$ каждой m -той фракции полидисперсной взвеси в суммарное рассеяние света пропорционален произведению объема $v_m \sim m v_0$ флоккулы с числом m первичных частиц в ней на концентрацию N_m флокул данной фракции. В соответствии с уравнениями кинетики коагуляции она однозначно определяется временем t , прошедшим от начала коагуляции:

$$N_m = N_0 \frac{(t/t^*)^{m-1}}{(1+t/t^*)^{m+1}} \quad (10.5)$$

Суммирование фракционных коэффициентов экстинкции E_m показывает, что эффект, создаваемый полидисперсной взвесью, примерно в два раза больше, чем эффект $E = E_0(1+t/t^*)$, вычисленный по среднему размеру v флокул коагулята. Таким образом, с учетом полидисперсности флокул

$$E = E_0 (1+2t/t^*) = E_0 q \quad (10.6)$$

Здесь $q = (1+2t/t^*)$ - средний оптический размер флокул, который растет во времени в два раза быстрее, чем средний арифметический размер v , E_0 - коэффициент экстинкции до начала коагуляции (при $q=1$). В таком варианте теория рассеяния света флокулами так же дает не соответствующий действительности результат - пропорциональное времени увеличение экстинкции. Принято считать [2], что причиной ее депрессивного роста считается уменьшение плотности \mathcal{Q} флокул коагулята при увеличении их размера q . Здесь и далее величиной обозначается объемная плотность флокул - доля объема, занятого дисперсной фазой внутри более или менее рыхлой флокулы. Она влияет на объем $v = q v_0 / \mathcal{Q}$ и показатель преломления флокулы $n_2 = n_1 + \mathcal{Q} \Delta n$, где $\Delta n = n_s - n_1$ и n_s - показатель преломления монолитного вещества.

Фрактальная модель строения флокулы [3] действительно предусматривает снижение ее плотности при увеличении числа частиц q в одной флокуле по закону $\mathcal{Q} = q^{-(d-3)/d}$. Здесь d - фрактальная размерность флокул.

Таким образом, при $d < 3$ плотность и, соответственно, их показатель преломления уменьшаются по мере укрупнения флоккул, а объем одной флокулы растет по закону $v = v_0 q^{3/d}$. Однако, результаты вычисления коэффициента E с учетом фрактальных свойств флоккул дают один и тот же результат при любых значениях фрактальной размерности флоккул и показателей преломления фаз: интенсивность рассеяния линейно растет с увеличением размера флоккул. Такой результат не связан со спецификой фрактальной структуры, которая однозначно связывает между собой основные параметры, определяющие интенсивность рассеяния – объем и показатель преломления флоккул. Объем флокулы $v = q v_0 / \mathcal{A}$ при данной величине q и средний по сечению флокулы показатель преломления $n_2 = n_1 + \mathcal{A} \Delta n$ определяется ее плотностью \mathcal{A} независимо от внутренней структуры флокулы.

Таким образом, независимо от внутренней структуры флоккул уменьшение их плотности, в том числе в процессе коагуляции, не может быть причиной наблюдаемой деградации темпа роста рассеяния света при укрупнении флоккул.

В рамках теории Релея есть только одна возможность улучшить соответствие между экспериментальными и расчетными зависимостями экстинкции от времени. Она заключается в уменьшении показателя степени, с которым объем флоккул входит в формулу (10.3). Эта мера действительно меняет характер зависимости экстинкции от времени в сторону лучшего соответствия экспериментальным результатам и одновременно придает оптическому эффекту коагуляции сильную зависимость от фрактальной размерности флоккул d . Однако она искажает размерность коэффициента рассеяния. Модернизация формулы (10.3), обеспечивающая и правильную размерность коэффициента (м^{-1}), и депрессивный характер его увеличения при коагуляции заключается в изменении не показателя степени объема флоккул, а показателя степени безразмерного параметра $(2\pi a/\lambda)$, который фигурирует и в теории рассеяния света Релея и в более строгой теории Ми. Величина v^2/λ^4 в формуле Релея заменяется тогда равной ей величиной $(16/9)\pi s(2\pi a/\lambda)^4$, где $s = \pi a^2$ – геометрическая площадь тени, создаваемой одной флокулой, а модернизация формулы Релея сводится к замене показателя степени 4 произвольной величиной z . В итоге она принимает следующий вид:

$$E = \left(\frac{24}{9}\right) N s \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^z f(n_2, n_1) \quad (10.7)$$

где

$$f(n_2, n_1) = \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2}\right)^2, \quad n_2 = n_1 + \mathcal{G}_1 \Delta n, \quad \mathcal{G}_1 = q^{(d-3)/d}, \quad \Delta n = n_s - n_1 \quad (10.8)$$

та же функция показателей преломления флоккул n_2 и среды n_1 , что и в предыдущих формулах (10.2) и (10.3). Величины N , s , a представляют счетную концентрацию флоккул, площадь тени одной флоккулы и радиус флоккулы соответственно. Те же величины, но относящиеся к индивидуальным частицам ($q=1$) далее будут обозначаться символами N_0 , v_0 и a_0 , а показатель преломления монолитных частиц – символом n_s .

В формуле (10.7) по мере коагуляции изменяются все величины (кроме n_1 и λ). При большом объеме вычислений удобнее иметь минимальное число переменных. В данном случае величины N , s , a на основе фрактальной модели флоккулы выражаются через единственную переменную – среднее число частиц q в одной флоккуле. Формула (10.7) заменяется тогда ее полным эквивалентом:

$$E = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^z f(n_2, n_1) \mathcal{G}_0 a_0^{z-1} q^{(2+z-d)/d} \quad (10.9)$$

Результаты вычислений по этой формуле представлены на графике рис. 10.2 сплошной кривой, а экспериментальные данные, относящиеся к коллоидному раствору AgI при концентрации электролита 192 ммоль/литр – отдельными точками. Данные заимствованы из книги Кройта [2] (подробности см. в задаче 10.6).

В расчетах один из неопределенных параметров (z , d) может быть задан произвольно, а второй должен подбираться до получения приемлемого

совпадения экспериментальной и расчетной зависимости экстинкции от времени коагуляции. С применением вычислительной техники это не составляет труда. В представленном на рис. 10.2 варианте принято $z=2,5$ и найдено $d=2,06$. Тот же уровень совпадения достигается и при других согласованных парах параметров, например $z=2,0$ и $d=2,98$. При $z=4$ формула (10.9) тождественна формуле (10.3) и дает пропорциональное времени увеличение экстинкции при любой фрактальности флокул.

Таким образом, формула (10.9) при $z < 4$ решает задачу согласования теории и эксперимента, но это решение не однозначно с точки зрения единственности пары параметров z и d , обеспечивающих совпадение теории и опыта. Для ее достижения необходимо, очевидно, сопоставление результатов расчетов, относящихся к разным условиям эксперимента (длина волны, и др.) с одной и той же дисперсной системой. Между тем, даже считающиеся классическими данные [2] зачастую не содержат элементарных сведений, необходимых для однозначной интерпретации эксперимента.

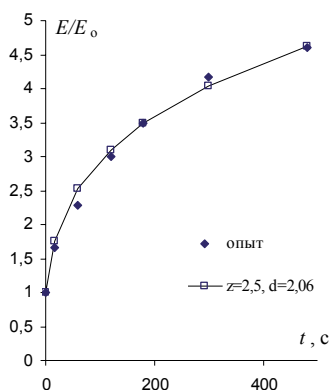


Рис. 10.2

В частности, по представленным на рис. 10.2 данным в первоисточнике отсутствуют сведения о длине волны λ , длине L луча света в растворе, размере частиц и т.д. При их численной обработке (см. задачу 10.6) были приняты характерные для лабораторных исследований значения $L = 0,005$ м, $\lambda = 6 \cdot 10^{-7}$ м, а

размер частиц a_0 вычислен по формуле (10.9) при $q=1$ и начальной величине E_0 коэффициента экстинкции.

Альтернативный путь решения проблемы однозначности интерпретации результатов измерения экстинкции в коагулирующих дисперсных системах заключается в использовании не оптических методов экспериментального определения фрактальной размерности. Наиболее однозначные результаты дает реологический метод (см. задачи к главе "Реология"). Примечательно, что именно исследование оптических эффектов, возникающих при течении коллоидных растворов, создало предпосылки к формированию основ современной теоретической реологии [4].

Причиной ослабления темпа роста экстинкции со временем при коагуляции растворов может быть так же и обратимость коагуляции - термический распад флоккул на более мелкие фрагменты. По этой причине накопление крупных флоккул в коагулирующей взвеси запаздывает [5]. Количественно это может быть учтено, так же как и замедление барьерной коагуляции - введением фактора замедления w (9.40) в формуле $t^*=3\eta/8k_bTN_0w$ (9.5) для времени коагуляции. Чем больше величина w , тем меньший средний размер флоккул q будет соответствовать одному и тому же моменту времени от начала процесса коагуляции. В рамках теории ДЛФО роль фактора замедления должна усиливаться по мере уменьшения концентрации электролита в области ее допороговых значений. Анализ всего массива упомянутых выше данных [2] с помощью формулы (10.9) показал, что при концентрации электролита 192 ммоль/литр и выше удается согласовать расчетные и экспериментальные зависимости экстинкции от времени при допустимых значениях параметров d , z и $w=1$ (без замедления), а при меньших концентрациях - только с введением значительного замедления - w порядка 10.

В случае крупных частиц или флоккул ($a \gg \lambda$) вступают в силу законы геометрической оптики - интенсивность рассеянного или поглощенного света определяется площадью сечения флоккулы πa^2 плоскостью, нормальной к направлению луча света, т.е. площадью ее тени. Размер флоккул в этом случае влияет на ослабление светового потока существенно слабее, чем при релеевском рассеянии, и потому можно не вводить специальный средний оптический размер

флокул q , а пользоваться их средним арифметическим размером ν . Объединение частиц во флокулы по ν частиц в каждой уменьшает число N поглощающих свет объектов в ν раз. Согласно основному соотношению фрактальной геометрии флокул $\nu = (a/a_0)^d$, поэтому площадь сечения $\pi a_0^2 \nu^{2/d}$ одной сферической флокулы увеличивает в $\nu^{2/d}$ раз, а общая площадь тени всех непрозрачных флокул уменьшается $\nu^{(2-d)/d}$ раз:

$$E = \pi a_0^2 N_0 \nu^{(2-d)/d}, \quad d \geq 2 \quad (10.10)$$

При $d > 2$ экстинкция уменьшается в процессе коагуляции, т.е. прозрачность взвеси растет. При $d < 2$ увеличения экстинкции ожидать не следует. По формуле (10.10) оно должно иметь место, но сами флокулы при этом будут светопроницаемы (не дадут сплошной тени) вследствие их малой плотности и потому образование очень рыхлого коагулята не гарантирует снижения прозрачности взвеси. Действительно, никакое расположение частиц не может отбрасывать тень с площадью большей, чем сумма площадей всех индивидуальных N частиц, которая и получается при $d=2$.

Оптический эффект коагуляции суспензий позволяет вычислить фрактальную размерность флокул:

$$(2-d)/d = \ln(E/\pi a^2 N)/\ln \nu, \quad \text{где } \nu = 1 + t/t^* \quad (10.11)$$

В случае поглощающих частиц коллоидного размера, например в коллоидном магнетите Fe_3O_4 с размером частиц около 10^{-8} м, коагуляция ведет к сильному увеличению экстинкции, т.е. качественно эффект такой же, как в растворах непоглощающих веществ.

Согласно формуле (10.3), интенсивность рассеяния света коллоидным раствором сильно зависит от длины волны - сильнее рассеивается коротковолновая часть спектра. По этой причине опалесценция зелей бесцветных веществ имеет голубоватый оттенок. В проходящем свете (при освещении белым светом) преобладают красно-оранжевые тона.

Некоторые вещества являются оптически анизотропными. Интенсивность луча света, прошедшего через такое вещество, зависит от угла между направления поляризации луча света и осью анизотропии вещества. Практически универсальным свойством дисперсных систем является наведенная анизотропия ΔP прозрачности $P=J/J_0$. Она возникает при действии на систему электрического или магнитного поля, гидродинамической силы, действующей на частицы при течении раствора, или при деформации эластичных пленок. Появление анизотропии при действии поля на растворы обусловлено, в основном, анизотропией формы частиц и их ориентацией в поле [6], а в достаточно концентрированных растворах - коагуляцией с образованием цепочек связанных частиц, ориентированных параллельно вектору напряженности поля. Наведенная полем анизотропии характеризуется разностью прозрачностей $\Delta P = P_{\parallel} - P_{\perp}$ или экстинкций $\Delta E = E_{\parallel} - E_{\perp}$ при освещении раствора вдоль (\parallel) и поперек (\perp) направления поля. В ряде случаев можно ограничиться измерением эффект ΔP или ΔE воздействия поля или течения только в одном направлении, например, вдоль поля, при его включении и выключении. Основным интерес при этом представляет время исчезновения (релаксации) эффекта. Оно определяется временем дезориентации частиц

$$t_r = 3v\eta / k_B T \quad (10.12)$$

вызванной их вращательной диффузией. Время ориентации в слабых при действии слабого поля имеет тот же порядок величины, поскольку роль поля заключается в основном в придании пространству анизотропных свойств. Оси анизотропных частиц в таком пространстве выстраиваются вдоль направления поля по диффузионному механизму. Для диагностики дисперсных систем важно, что время ориентационной релаксации оптического эффекта на порядки меньше, чем время коагуляции дисперсной системы $t^* = 3\eta / 8k_B T N_0$. Последнее сильно зависит от концентрации раствора, поэтому природу эффекта легко определить по кинетике нарастания анизотропии в поле или ее исчезновения при выключении поля, а так же по концентрационной зависимости эффекта.

Закономерности релаксации анизотропии достаточно универсальны и описывается уравнением

$$\Delta E = \Delta E_a \exp(-t/t_r) \quad (10.13)$$

Здесь ΔE_a - амплитуда эффекта, t_r - время релаксации, которое в случае ориентационного эффекта определяется формулой (10.12) а при распаде цепочек зависит от сил взаимного отталкивания частиц после выключения поля. Распад без участия сил отталкивания определяется трансляционной диффузионной подвижностью частиц. В случае суспензий можно полагать, что распад завершился, если частицы разойдутся на расстояние равное диаметру частиц так что их тени не перекрываются. Используя формулу Эйнштейна-Смолуховского для среднеквадратичного диффузионного смещения частиц, получим

$$t_r = 9v\eta / 2k_B T \quad (10.14)$$

При релеевском механизме ослабления света распад флоккул означает увеличение расстояния между частицами до величины порядка длины волны света, при котором нарушается аддитивность вклада частиц в поляризацию флоккулы полем световой волны. Время диффузионного смещения частиц на это расстояние

$$t_r = 3\pi\eta a\lambda^2 / k_B T \quad (10.15)$$

В формулах (10.14) и (10.15) учтено, что изменение расстояния между частицами определяется коэффициентом их взаимной диффузии, который вдвое больше коэффициента диффузии частицы. Взаимодействие частиц, которое сохраняется после выключения поля, может уменьшать или увеличивать время релаксации (взаимного удаления частиц) в зависимости от знака взаимодействия – отталкивания или притяжения, соответственно. При необратимой коагуляции распад цепочек при выключении поля не происходит, поэтому релаксация происходит медленно и не полностью. Она обусловлена дезориентацией

крупных, мало подвижных анизотропных флокул при отключении действующего на них ориентирующего поля.

Таким образом, оптические методы диагностики позволяют получать разнообразную информацию о свойствах частиц дисперсной системы, их взаимодействии и влиянии различных технологических факторов на состояние дисперсных систем.

10.3 Решение типовых задач [7]

10.3.1 Вычислить прозрачность P слоя коллоидного раствора бесцветного вещества с показателем преломления $n_2 = 1,6$ в среде с показателем $n_1 = 1,5$ при радиусе частиц $a=10^{-8}$ м, их концентрация $N = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, длина волны $\lambda = 500 \text{ нм}$, толщина слоя раствора $L = 0,05 \text{ м}$.

При небольшом различии величин n_2 и n_1 функция (10.8) показателей преломления, входящая в формулу (10.3), упрощается и становится равной $(4/9)(\Delta n/n_1)^2$, где $\Delta n = n_2 - n_1$.

$$\text{Тогда} \quad E = \frac{96\pi^3 N \nu^2}{9\lambda^4} \frac{\Delta n}{n_1}^2 = \frac{96\pi^3 10^{22} (4\pi/3)^2 (10^{-8})^6}{9(5 \cdot 10^{-7})^4} \left(\frac{0,1}{1,5}\right)^2 \approx 4 \text{ м}^{-1}$$

Прозрачность $P = \exp(-EL)$ и при толщине слоя $0,05 \text{ м}$ будет

$$P = \exp(-4 \cdot 0,05) \approx 1 - 0,2 = 0,8$$

т.е. слой раствора пропускает 80% падающего на него света.

10.3.2 Точность измерения интенсивности света с помощью некоторого прибора составляет 0,1 %. Какова должна быть минимальная толщина слоя раствора L для надежной регистрации начальной стадии коагуляции коллоидного раствора по изменению его прозрачности? Объемная доля дисперсной фазы в растворе $\vartheta = 0,001$. Другие параметры те же, что и в предыдущей задаче.

$$\text{При } \vartheta = 10^{-3} \text{ и } a = 10^{-8} \text{ м находим } N = 3\vartheta/4\pi a^3 = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}.$$

Так как E пропорционально N , то при заданной концентрации можно воспользовавшись результатом предыдущей задачи, где $N = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и найти $E_0 = 4 \cdot (2,5 \cdot 10^{20}/10^{22}) = 0,1 \text{ м}^{-1}$.

Начальная стадия коагуляции соответствует $t/t^* = 1$. Согласно формуле (10.6) при этом $E = E_0(1 + 2t/t^*)$ увеличится в три раза, т.е. $\Delta E = 0,2 \text{ м}^{-1}$, что и должно быть

зарегистрировано прибором. До начала коагуляции $P_0 = \exp(-E_0 L)$, а при $t/t^* = 1$ $P = \exp[-(E_0 + \Delta E)L]$.

Изменение прозрачности $\Delta P = P_0 - P = \exp(-EL) - \exp[-(E_0 + \Delta E)L] = \exp(-E_0 L)[1 - \exp(-\Delta EL)]$ или $\Delta P = P_0[1 - \exp(-\Delta EL)]$, а относительное изменение $\Delta P/P_0 = [1 - \exp(-\Delta EL)]$ должно быть по условию задачи не менее 0,001, т.е. $[1 - \exp(-\Delta EL)] \geq 0.001$. При малой величине ΔEL $\exp(-\Delta EL) \approx 1 - \Delta EL$, так что по условию задачи должно быть

$$\Delta EL \geq 0.001 \quad \text{и} \quad L \geq 0,001/0,2 \geq 0,005 \text{ м.}$$

10.3.3. Вычислить время половинной коагуляции коллоидного раствора по результатам измерения прозрачности в слое толщиной L до введения коагулятора (P_0) и через t с после его введения (P_t). Учесть, что для быстрого и равномерного распределения коагулятора по объему коллоидного раствора коагулятор введен в виде сравнительно слабого раствора, что вызвало уменьшение концентрации частиц дисперсной фазы до 0,8 от первоначальной величины ϑ_0 .

Пусть, например, $P_0 = 0,5$, $t = 25$ с, $P_t = 0,3$, $L = 0,05$ м. Указанным значениям прозрачностей соответствуют экстинкции $E = -\ln P/L$:

$E_0 = -\ln 0,5/0,05 = 13,86$ $E_t = -\ln 0,3/0,05 = 24,1$. Сразу после разбавления коллоидного раствора коагулятором экстинкция уменьшится пропорционально концентрации: от $E_0 = 13,86$ до $E_n = 0,8E_0 = 11,1$, а через 25 с она увеличится за счет коагуляции до $E_t = 24,1$. Кратность увеличения равна $24,1/11,1 = 2,17$. Соотношения, основанные на фрактальных свойствах, становятся точными при большом числе индивидуальных частиц во флоккулах. При небольшом числе частиц в больше оснований приписывать флокулам фрактальную размерность близкую к размерности пространства, в котором развивается процесс коагуляции, т.е. 3. При этом показатель преломления флокул мало отличается от показателя преломления индивидуальных частиц, так что функцию показателя преломления в формуле (10.3) можно считать неизменной и воспользоваться формулой (10.6), которая не учитывает изменения плотности флокул при их укрупнении. В таком случае $1 + 2t/t^* = 2,17$, откуда время половинной коагуляции

$$t^* = 2 \cdot 25 / (2,17 - 1) = 43 \text{ с.}$$

10.3.4 Оценить среднее число частиц v во флоккулах коагулирующей суспензии сажи по результатам измерения экстинкции E при известной объемной доле ϑ и размере частиц a .

Согласно формуле (10.10) до начала коагуляции ($v=1$) $E_0 = \pi a^2 N$, где $N = \vartheta/v = 3\vartheta/4\pi a^3$, так что $E_0 = 3\vartheta/4a$. Полагая, что фрактальная размерность флокул в коагуляте $d=3$, т.е. плотность упаковки частиц во флоккулах равна 1, из (10.10) имеем $E = (3\vartheta/4a)v^{-1/3}$, откуда $v = (E_0/E)^3$. При произвольной величине d $v = (E_0/E)^{d/(d-2)}$. Таким образом, определение текущего, а так же равновесного размера флокул при обратимой коагуляции или интенсивном перемешивании суспензий поглощающих частиц не требует знания размера и концентрации частиц. Соотнесение найденных значений $v=1+t/t^*$ с реальным временем t от начала коагуляции позволяет найти время коагуляции $t^* = t/(v-1)$ и концентрацию индивидуальных $N = 3\eta/8k_B T t^*$ частиц, а начальная величина экстинкции – размер частиц $a = (E_0/\pi N)^{1/2}$. Полезно помнить, что в водных растворах при комнатной температуре коэффициент $3\eta/8k_B T \approx 10^{17}$ с/м³, так что $t^* = 10^{17}/N$. Пусть, например, $E_0 = 15000$ м⁻¹ и через 120 с $E = 8000$ м⁻¹, тогда

$$v = (E_0/E)^3 = (15000/8000)^3 = 6,6, \quad t^* = t/(v-1) = 120/(6,6-1) = 21,5 \text{ с}, \\ N = 10^{17}/t^* = 4,7 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}.$$

Радиус частиц

$$a = (E_0/\pi N)^{1/2} = (15000/\pi \cdot 4,7 \cdot 10^{15})^{1/2} = 10^{-6} \text{ м}.$$

10.3.5 В разбавленном коллоидном растворе ($EL \ll 1$) прозрачность P изменяется на 2% при включении поля и при выключении поля возвращается к исходной величине за время t_r . Оценить размер частиц.

При малом значении EL $P \approx 1 - EL$ поэтому изменение прозрачности с точностью до знака и константы равной 1 происходит по тому же закону, что и изменение экстинкции. Разбавленность раствора и малая величина эффекта (2%) дает основание считать, что он обусловлен изменением ориентации частиц. Тогда $t_r = 3v\eta/k_B T$ (10.12), откуда объем частицы

$$v = t_r k_B T / 3\eta \quad \text{или} \quad v = t_r (8 k_B T / 3\eta) / 8 = t_r \cdot (10^{-17}/8).$$

Здесь использовано численное значение коэффициента $3\eta/8k_B T = 10^{17}$ с/м³, введенного в предыдущей задаче. Например, при $t_r = 10^{-3}$ с получим $v \approx 10^{-21}$ м³ и $a \approx 10^{-7}$ м. Тот факт, что наведенная анизотропия обусловлена некоторой

несферичностью частиц, не препятствует оценке их размера по формулам, относящимся к сферическим частицам.

10.3.6 Подобрать значения фрактальной размерности флокул d и показателя степени z параметра $(2\pi/\lambda)$ в модифицированной формуле Релея (10.9), при которых достигается наилучшее соответствие расчетной и экспериментальной зависимости экстинкции EL золя AgI от времени t . Плотность AgI $\rho=5670$ кг/м³, показатель преломления $n_s=2,218$, массовая концентрация c в растворе 0,094 кг/м³. Показатель преломления воды $n_1=1,33$. Данные о размере частиц a , длине пути L луча света и длине его волны λ в источнике данных отсутствуют. Исходные данные, взятые из [2], приведены в первых двух столбцах таблицы 10.1. На рисунке 10.2 "опыт" они же приведены в виде зависимости относительного коэффициента экстинкции E/E_0 (третий столбец таблицы 10.1) от времени коагуляции t . Длина пути L луча света в рассеивающей среде является существенным параметром задачи. Для ее решения принято подходящее для лабораторных оптических приборов значение $L=0,005$ м. Тогда начальная, т.е. при $t=0$, величина E_0 коэффициент экстинкции будет $E_0=0,18/0,005=36$ м⁻¹. Значение функции (10.8) $f(n_2, n_1)=[(n_2^2-n_1^2)/(n_2^2+2n_1^2)]^2$ в начальный момент времени определяется показателем преломления монолитных частиц, поэтому $n_2=2,218$, что при $n_1=1,33$ дает значение

$$f(n_2, n_1)=[(2,218^2-1,33^2)/(2,218^2+2 \cdot 1,33^2)]^2=0,139,$$

которое не зависит от предполагаемых значений параметров, отсутствующих в исходных данных. Так же однозначно оценивается объемная доля дисперсной фазы ϑ_0 коллоидного раствора AgI по его массовой концентрации 0,094 кг/м³ и плотности 5670 кг/м³:

$$\vartheta_0=0,094/5670=1,66 \cdot 10^{-5}$$

Дальнейшие расчеты проведены при типичной для оптических экспериментов длине волны $\lambda = 6 \cdot 10^{-7}$ м. Величина $(2\pi/\lambda)$ при этом равна $1,05 \cdot 10^7$ м⁻¹. Радиус индивидуальных частиц a_0 вычисляется с помощью формулы (10.9) при $v=1$:

$$(a_0)^{z-1}=E_0/[2(2\pi/\lambda)^z f(n_2, n_1) \vartheta_0]=36/[2(1,05 \cdot 10^7)^z \cdot 0,139 \cdot 1,66 \cdot 10^{-5}]$$

Таблица 10.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
t	EL	E/E_0	$1+2t/t^*$	\mathcal{G}_i	n_2	$f(n_i)$	E	E/E_0
0	0,18	1	1	1	2,218	0,1388	36	1
17	0,3	1,667	3,985	0,532	1,803	0,0476	63,46	1,763
60	0,41	2,278	11,54	0,328	1,621	0,0194	91,11	2,531
120	0,54	3	22,07	0,244	1,546	0,011	111,6	3,101
180	0,63	3,5	32,61	0,204	1,511	0,0078	125,6	3,49
300	0,75	4,167	53,68	0,162	1,474	0,005	145,6	4,045
480	0,83	4,611	85,29	0,131	1,447	0,0033	166,6	4,627

Последующие вычисления требуют принятия некоторого конкретного значения показателя степени z . При использовании вычислительной техники возможен быстрый перебор многих вариантов, ориентируясь на какие-либо независимые данные о размере частиц золя AgI. Так, при $z=2,5$ получается $(a_0)^{1,5}=36/[2(1,05 \cdot 10^7)^{2,5} 0,139 \cdot 1,66 \cdot 10^{-5}]=2,2 \cdot 10^{-11}$ и приемлемая величина радиуса индивидуальных частиц $a_0=7,86 \cdot 10^{-8}$ м. Это позволяет вычислить объем частицы

$$v_0 = (4/3)\pi a_0^3 = (4/3)\pi (7,86 \cdot 10^{-8})^3 = 2,04 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3$$

их счетную концентрацию

$$N_0 = \vartheta_0 / v_0 = 1,66 \cdot 10^{-5} / 2,04 \cdot 10^{-21} = 8,14 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$$

и время половинной коагуляции

$$t^* = 3\eta / 8k_B T N_0 = 3,0,001 / (8,1,38 \cdot 10^{23} \cdot 8,14 \cdot 10^{15}) = 11,4 \text{ с.}$$

Результаты последующих расчетов представлены в таблице 11.1 в столбцах под номерами:

4 – среднее оптическое (10.6) число частиц во флоккуле $(1+2 t/t^*)$ при значении текущего времени t , указанного в первом столбце таблицы

5 – объемная доля дисперсной фазы внутри флоккулы $\mathcal{G}_i = (1+2 t/t^*)^{(d-3)/d}$

6 – показатель преломления флоккул $n_2 = n_s + \mathcal{G}_i \Delta n$

7 - функция (10.6) показателя преломления $f(n_2, n_1) = \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2$

8 – экстинкция (10.9) $E = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^z f(n_2, n_1) \mathcal{G}_0 a_0^{z-1} w^{(2+z-d)/d}$

9 –изменение относительное экстинкции E/E_0 в процессе коагуляции. Оно показано и на графике рис. 10.2 сплошной кривой. Из таблицы и графиков видно, что достигнуто хорошее соответствие расчетной и экспериментальной зависимости экстинкции от времени коагуляции.

Литература

1. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде.- М.-Л.: ГИТЛ. 1951. 288 с.
2. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. – М.: ИЛ. 1955. 540 с.
3. Смирнов Б.М. УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 177-219
4. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – С-Пб.: АНО НПО "Профессионал". 2004. С. 838
5. Мартынов Г.А, Муллер В.М. К теории устойчивости лиофобных коллоидов. В кн. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Наука. 1972.С.5-34.
6. Толстой Н.А., Спартаков А.А. Электрооптика и магнитооптика дисперсных систем. С-Петербург, Изд. С-Пб университета. 1996. 244 с.
7. Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под ред. Барановой В.И. – М.: Высшая школа. 1989. 288 с.

11. Реология

11.1 Условность деления материалов на жидкие и твердые

Повседневный опыт обращения с различными материалами позволяет разделить их на твердые, жидкие и газообразные. Первые обладают определенной формой и объемом, вторые - только объемом, третьи - в отсутствие внешних сил не имеют ни того, ни другого. Твердое тело при действии ограниченной по величине силы деформируется упруго, т. е. при снятии напряжения деформация исчезает. Величина деформации пропорциональна деформирующему усилию. Коэффициент пропорциональности (податливость) или обратная ему величина (упругость) и являются реологическими характеристиками материала в пределах таких деформирующих усилий, которые не превышают прочности материала. Типичная жидкость при действии любого по величине усилия деформируется неограниченно до тех пор, пока действует усилие, т. е. жидкость течет. Это означает, что величина деформации определяется не только приложенной силой, а зависит также и от времени ее действия. В таком случае поведение материала под нагрузкой характеризуют деформацией за единицу времени, т. е. скоростью деформации. Эта величина в жидкости пропорциональна усилию. Коэффициент пропорциональности - текучесть или обратная ему величина - вязкость и является реологической константой, характеризующей жидкость, а также газ.

Особенность газа как реологического объекта в том, что он может существовать только в напряженном состоянии - при действии внешней силы (давления P), ограничивающей его объем. Реологическое состояние газа в большей мере отражается не деформацией (изменением формы или объема), а интегральной по отношению к ней величиной – самим объемом V . При этом уравнение состояния газа $PV = nRT$ является одновременно и уравнением реологического состояния. Величину nRT (n - число молей, T - температура газа, R - газовая постоянная) следует рассматривать как реологическую константу газа.

Упругость и вязкость отражают не все свойства реального твердого и жидкого материала соответственно, а наиболее характерные. Упругие материалы разогреваются при многократном деформировании. Это значит, что часть работы

при деформировании затрачена не на упругую деформацию, которая обратима и потому не должна сопровождаться выделением теплоты, а на преодоление сил вязкого трения. Жидкости, например вода, проявляют упругость и хрупкость при очень кратковременном воздействии большой силы. В таком материале, как битум, свойства твердого и жидкого вещества выражены примерно в равной мере. Так, шарик битума, положенный на стол, постепенно расплывается под действием слабой длительно действующей силы собственного веса, т. е. он течет, проявляя свойства жидкости. Тот же шарик раскалывается как хрупкое твердое тело при ударе молотком и проявляет упругость при кратковременном действии умеренной по величине силы.

Таким образом, понятия "твердый" и "жидкий" материал не являются абсолютными. Проявление тех или иных свойств зависит от режима (скорости) деформирования.

11.2 Законы механики деформируемой среды и ее модели

В технике различают деформации растяжения (сжатия), сдвига, кручения и т.д. В механике сплошной среды (МСС) доказывалось, что в случае несжимаемых материалов, каковыми являются многие дисперсные системы, основным можно считать деформацию сдвига, тогда остальные представляют собой различные комбинации этого основного вида деформации. Установление полной картины деформации той или иной среды (жидкости, газа) относится к области гидродинамики, а описание распределения деформаций и сил в сложных конструкциях является задачей сопромата. Реология занимается изучением деформационных свойств различных материалов и ее задача – установление законов, описывающих поведение материалов при действии на них деформирующих усилий. Соответственно этой задаче в большинстве случаев реология может ограничиться изучением простейшего вида деформации – сдвига под действием равномерно распределенного деформирующего усилия в образцах материала простой формы. Количественную меру деформации сдвига можно установить на примере деформации образца в виде прямоугольного параллелепипеда (рис. 11.1). Деформирующее усилие F приложено по касательной к верхней грани площадью S . Нижняя - грань закреплена

неподвижно. Деформация материала должна выражаться величиной, не зависящей от формы и размера тела. В данном случае это отношение $\gamma = \Delta X / Y$, которое имеет ту же величину $\gamma = dx/dy$ для каждой части этого образца. Соответственно, напряжение $\tau = F/s$, приложенное к верхней грани, равно напряжению, действующему на грань любого элемента образца, параллельную плоскости сдвига xz . Скорость деформации $\gamma' = d\gamma/dt$ является в данном случае скоростью сдвига. Так как время t и координата y - независимые переменные, то, изменив порядок дифференцирования, получим $\gamma' = d(dx/dt)/dy = du/dy$. Здесь $u = dx/dt$ - скорость течения, так что скорость деформации равна градиенту du/dy скорости течения. При простом сдвиговом деформировании она пропорциональна удалению y движущегося слоя материала от неподвижного слоя: $u = \gamma' y$, а скорость сдвига одинакова во всех частях деформируемого материала.

Реологические законы должны устанавливать связь между величинами τ , t , γ , γ' через константы, характеризующие материал, причем эти законы должны формулироваться на основе величин и понятий, смысл которых однозначно определен и установлен фундаментальными законами реологии. Закон Гука

$$\tau = G \gamma \quad (11.1)$$

устанавливает связь деформации γ и напряжения τ в твердых материалах. Закон внутреннего трения Ньютона

$$\tau = \eta \gamma' \quad (11.2)$$

устанавливает связь скорости деформации γ' и напряжения τ в жидкостях.

Закон Гука определяет смысл и численное значение модуля упругости $G \equiv \tau/\gamma$, закон Ньютона - смысл и численное значение вязкости любой субстанции $\eta \equiv \tau/\gamma'$. Эти коэффициенты в законах (11.1) и (11.2) однозначно и исчерпывающе характеризуют деформационные свойства твердых материалов и жидкостей соответственно.

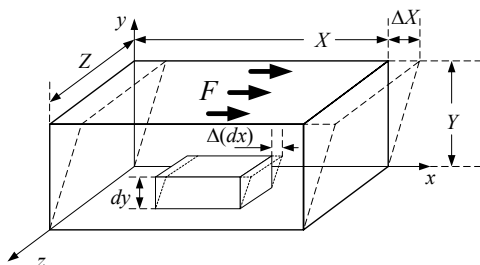


Рис. 11.1

Постоянство величины η при изменении τ или γ' составляло первоначально основное содержание закона Ньютона. Впоследствии он приобрел более широкий смысл.

В технике и технологии важную роль играют силы внешнего (сухого) трения между двумя соприкасающимися твердыми телами, например, в подшипнике скольжения. При напряжении τ , меньшем напряжения сдвига τ_s , смещение одного тела относительно другого (скольжение) отсутствует, при напряжении, превышающем напряжение сдвига на бесконечно малую величину, сдвиг и скорость сдвига могут быть сколь угодно большими, т. е.

$$\begin{aligned} \gamma &= 0, \quad \gamma' = 0 \quad \text{при } \tau < \tau_s \\ \gamma &\neq 0, \quad \gamma' \neq 0 \quad \text{при } \tau = \tau_s \end{aligned} \quad (11.3)$$

Эта сила трения не зависит от скорости скольжения или, что то же самое, к элементу сухого трения невозможно приложить усилие, превышающую величину τ_s . По этой причине в условии скольжения (11.3) нельзя написать $\tau > \tau_s$ вместо $\tau = \tau_s$.

Реальные материалы сочетают в себе в разных комбинациях свойства идеального упругого и вязкого материала, а так же свойства элемента сухого трения. Наглядное описание реальных материалов основано на комбинировании механических эквивалентов (моделей) идеальных материалов разного типа (рис. 11.2). Эквивалентом упругих свойств является пружина, вязкого трения – сопротивление поршня, помещенного в жидкость (рис. 11.2, а), сухого трения – груз, лежащий на плоскости (рис. 11.2, б). Тело Максвелла (рис. 11.3а)

представляет собой модель вязкоупругой жидкости. Ее формальное математическое определение основано на постулате, что в вязкоупругом материале такого типа аддитивными являются деформации упругих и вязких элементов сопротивления реологически сложного материала. Примером такой жидкости является полиизобутилен.

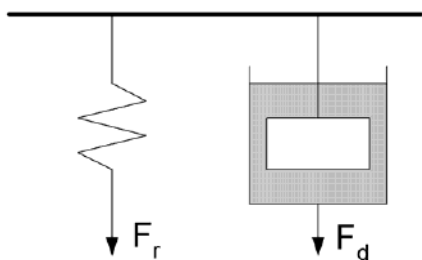


Рис. 11. 2a

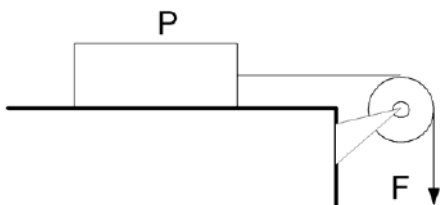


Рис. 11.2b

Если мгновенно вызвать деформацию величиной γ_0 (например, переместить цилиндр вниз до упора на рис. 11.3) и далее удерживать ее постоянной, то в первый момент времени эта деформация будет целиком обусловлена растяжением пружины, поскольку развитие упругой части деформации $\gamma_y = \tau / G$ не требует какого-либо времени. С течением времени упругая составляющая деформации материала уменьшается во времени по экспоненциальному закону а необратимая (перемещение поршня в цилиндре) растет на ту же величину при постоянстве общей деформации γ_0 . Та и другая деформация скрыта от наблюдения.

$$\gamma_y = \gamma_0 \exp(-G t / \eta) \quad (11.4)$$

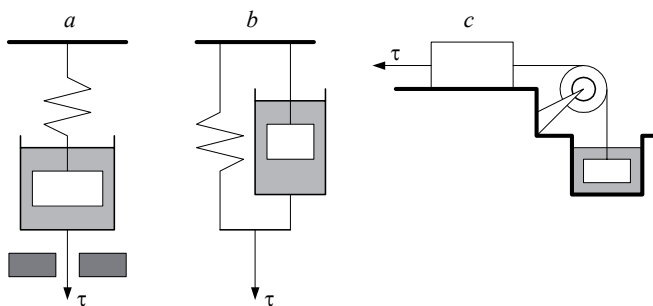


Рис. 11.3

Контролируется только их сумма и величина напряжения, необходимого для поддержания этой суммарной деформации. Так как $\tau = G \gamma_y$ и $\tau_0 = G \gamma_0$, то после умножения левой и правой части выражения (11.4) на G получим закон убывания во времени этого напряжения

$$\tau = \tau_0 \exp(-G t / \eta) \quad (11.5)$$

По истечении достаточно большого времени по сравнению с величиной η/G (теоретически бесконечно большого) напряжение τ , необходимое для поддержания неизменной величины первоначальной деформации γ_0 , становится равным нулю, т. е. для ее сохранения уже не требуется приложения силы. Упругая деформация полностью переходит в необратимую. Необратимость деформации является признаком жидкости, поэтому тело Максвелла следует относить к жидкостям. Величина $t^* \equiv \eta/G$ представляет собой время релаксации напряжения и время релаксации внутренней упругой деформации тела Максвелла.

Если, начиная с момента $t = 0$, начать деформацию вязко упругой жидкости с постоянной скоростью $\dot{\gamma}$, то необходимое для этого напряжение вначале будет расти во времени по закону

$$\tau = \eta \dot{\gamma}' [1 - \exp(-t / t^*)] \quad (11.6)$$

По истечении достаточно большого времени оно достигнет предельной величины $\tau = \eta \dot{\gamma}'$.

Тело Кельвина (рис. 11.3 б) это модель вязкоупругого твердого материала, например набухшего в масле каучука. Формально, это такой материал, в котором аддитивными являются напряжения, возникающие при деформировании сложного материала, т.е. приложенное к нему напряжение распределяется между упругим $G\gamma$ и вязким $\eta \dot{\gamma}'$ сопротивлением деформации:

$$\tau = G\gamma + \eta \dot{\gamma}' \quad (11.7)$$

Если в таком материале создать некую начальную деформацию γ_0 , а затем устранить деформирующее усилие, то упругие внутренние напряжения $G\gamma$ будут возвращать тело Кельвина в недеформированное состояние, а вязкие силы будут тормозить этот процесс релаксации деформации. В итоге убывание первоначальной деформации γ после разгрузки материала, т.е. при $\tau = 0$, описывается законом (11.4)

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-G t / \eta) \quad (11.8)$$

в котором, однако, фигурирует не скрытая внутренняя деформация, а наблюдаемая полная деформация материала. Скрытыми в данном случае являются внутренние напряжения в материале, которые постепенно ослабевают во времени. Умножив левую и правую части формулы (11.8) на G , получим закон убывания внутренних упругих напряжений во времени:

$$\tau_y = \tau_0 \exp(-t / t^*) \quad (11.9)$$

где $t^* \equiv \eta / G$ - время релаксации деформации вязкоупругого твердого тела и время устранения скрытых внутренних напряжений. При мгновенном нагружении

материала постоянной силой τ деформация изменяется по закону $\gamma = \gamma_{\infty} [1 - \exp(-t / t^*)]$, а скорость деформации уменьшается от начальной величины γ'_0 до нуля

$$\gamma' = \gamma'_0 \exp(-t / t^*) \quad (11.10)$$

По истечении времени, достаточно большого по сравнению со временем релаксации, деформация достигает постоянной величины $\gamma_{\infty} = \tau / G$, соответствующей заданному напряжению τ , скорость деформации уменьшается до нуля, а после снятия нагрузки деформация исчезает, что и является признаком твердого тела.

При кратковременном (импульсном) действии сил реологические свойства тела Максвелла и Кельвина обращаются: первое ведет себя как упругий материал, а второе как вязкая жидкость. Это обусловлено тем, что за малое время в первом не успевают развиваться остаточные деформации, пропорциональные времени, а во втором из-за малости деформации несуществен вклад упругих сил в общее сопротивление.

Материалы, способные к большим обратимым (т. е. упругим) деформациям, называют эластичными. Мерой эластичности является наибольшая величина обратимой деформации. Превышение этой величины вызывает или развитие необратимых деформаций (течение у пластичных материалов или разрушение хрупких материалов).

Наличие сил сопротивления, подобных сухому трению, придает материалам пластичность - способность деформироваться при умеренных усилиях и сохранять форму, т. е. остаточную деформацию при малых усилиях, например, создаваемых силой тяжести. Это одно из наиболее важных для технологии свойств материалов.

Сочетание сил вязкого и сухого трения приводит к появлению вязкопластических свойств. В соответствии с моделью скорость деформации (скорость скольжения груза по плоскости на рис. 11.3 с) определяется силой, приложенной к элементу вязкого сопротивления, т. е. $\gamma' = (\tau - \tau_s) / \eta^*$ или

$$\tau = \tau_s + \eta^* \gamma' \quad \text{при} \quad \tau > \tau_s \quad (11.11)$$

$$\gamma' = 0 \quad \text{при} \quad \tau \leq \tau_s$$

Эти соотношения представляют собой уравнения реологии вязкопластических материалов и известно как уравнение Шведова - Бингама. Величина τ_s получила название предельное напряжение сдвига и η^* - пластическая вязкость. Возможны и другие, в том числе более сложные сочетания основных реологических элементов, адекватность которых реальным материалам достигается подбором величин t^* , η^* и τ_s .

Пластическая вязкость η^* – пример определения реологической характеристики частного характера, имеющей смысл только по отношению к материалу, поведение которого описывается частным уравнением (11.11) и формулами, выведенных на его основе. В технической литературе используется ряд других понятий, подобных вязкости (эффективная, кажущаяся, структурная и др.), но с математически неопределенным смыслом. Во всех случаях определит смысл той или иной величины - значит указать формулу, в которую она входит наряду с величинами четко определенного смысла.

11.3. Вязкость и классификация текучих материалов

Для технологии наибольший интерес представляют материалы с такими реологическими свойствами, которые позволяют придавать им требуемую форму, т. е. превращать материалы в изделия. Эти свойства связаны, прежде всего, с необратимыми (остаточными) деформациями или, иначе говоря, с процессом течения материалов. Из фундаментальных законов природы только закон Ньютона (11.2) описывает процесс течения, поэтому только он может быть принят за основу при определении смысла и численного значения параметров, определяющих реологическое поведение материалов.

В теории и при решении практических задач используется еще одна форма записи закона Ньютона (11.2):

$$Q = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (11.12)$$

Здесь Q энергия, которая рассеивается (превращается в теплоту) в единице объема за единицу времени. Зависимость Q от τ называется диссипативной функцией. Она свидетельствует о том, что вязкое сопротивление τ деформированию любого материала, вещества, тела возникают только тогда, когда оно сопровождается потерей энергии, затраченной на деформирование:

$$\tau = Q / \dot{\gamma} \quad (11.13)$$

Это обнаруживается по увеличению температуры материала, особенно заметному при длительном периодическом деформировании.

Закон Ньютона следует рассматривать как определение понятия вязкости η подобно тому, как закон механики $F = mg$ определяет понятие и численное значение массы тела m . На основании формулы (11.2) вязкость по Ньютону, или ньютоновская вязкость, есть величина

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (11.14)$$

При таком определении понятия вязкости достигается единообразие математического смысла вязкости и других коэффициентов в уравнениях, описывающих явления переноса: в уравнениях переноса массы, теплоты, заряда и импульса. Свойства материалов, связанные с этими процессами (коэффициент диффузии, теплопроводность, электрическая проводимость и вязкость), определяются как коэффициенты в уравнениях Фика, Фурье, Ома и Ньютона соответственно.

Вязкость как величина, выражаемая через экспериментально наблюдаемые величины τ и $\dot{\gamma}$ посредством формулы (11.14), сохраняет свой смысл ньютоновской вязкости и в том случае, когда отношение $\tau / \dot{\gamma}$ не остается постоянным при изменении τ или $\dot{\gamma}$, т. е. когда вязкость зависит от напряжения (или скорости сдвига). По признаку зависимости или независимости вязкости от напряжения сдвига все текучие материалы принято делить на ньютоновские и неньютоновские жидкости.

Ньютоновские жидкости это жидкости, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига, т.е. η является постоянным коэффициентом в законе Ньютона.

Неньютоновскими называют жидкости, вязкость которых зависит от напряжения сдвига, т.е. η является функцией напряжения (скорости деформации) в законе Ньютона. Название "неньютоновские жидкости" возникло во времена, когда молекулярная природа сил вязкого трения оставалась не ясной, и наличие зависимости вязкости от скорости течения представлялось некой аномалией. По этой причине жидкости этого типа назывались так же "аномально вязкими" и утверждалось, что они не подчиняется закону внутреннего трения Ньютона. Конечно, само название "неньютоновские жидкости" провоцирует на такую интерпретацию факта непостоянства вязкости ряда жидкостей. На самом деле не существует никаких других фундаментальных законов природы, включающих в себя скорость деформации, кроме закона Ньютона, и, стало быть, способных описать процесс течения. То, что вязкость превращается при этом из константы в функцию напряжения не отменяет действие закона внутреннего трения (11.2). Точно так же зависимость массы ракеты от силы реактивной тяги не отменяет действие законов механики Ньютона для ракет.

Деление текучих материалов на ньютоновские и неньютоновские отражает их поведение только в установившемся процессе непрерывного деформирования со скоростью γ' . При рассмотрении зависимости вязкости от скорости (или напряжения сдвига) всегда подразумевается, что во времени состояние и свойства системы не меняются. Так называемые реологические кривые - графики зависимости γ' от τ и η от τ и отражают поведение материала в установившемся (стационарном) режиме деформирования. Реологические кривые ньютоновских материалов с большей (η_1) или меньшей (η_2) вязкостью представляют собой прямые, исходящие из начала координат $\gamma' - \tau$, или прямые, параллельные оси абсцисс в координатах $\eta - \tau$ (рис. 11.4). Геометрическим образом вязкости на рис. 11.4а является тангенс угла наклона графика к оси γ' .

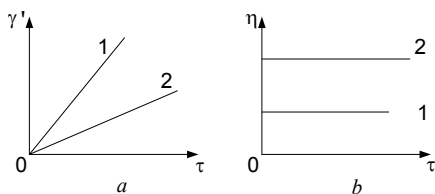


Рис. 11.4

Материалы с сильно выраженными неньютоновскими свойствами имеют довольно разнообразные зависимости γ' от τ . Простейшая из них - это прямая течения идеального пластика (тела Шведова - Бингама, рис. 11.5). Аналитически она описывается уравнением (11.11), т. е. реологическое поведение идеального пластичного материала исчерпывающе характеризуется двумя константами: τ_s и η^* . Величина η^* - "пластическая вязкость" - по смыслу и величине отличается от ньютоновской вязкости, и τ_s - предельное напряжение сдвига – минимальное напряжение, при котором становится возможным течение материала, т.е. его прочность на сдвиг. Пластичные материалы обладают уникальным свойством - они способны неограниченно деформироваться без разрушения.

На основании уравнения (11.11) пластическая вязкость или вязкость по Бингаму

$$\eta^* = (\tau - \tau_s) / \gamma' \quad (11.15)$$

есть тангенс угла наклона графика (рис. 11.5) к оси γ' и имеет смысл только при $\tau > \tau_s$ поскольку при $\tau \leq \tau_s$ материал не течет. Из уравнения (11.11) видно, что η^* (точнее $\eta^* \gamma'$) учитывает только часть сопротивления деформации, которая пропорциональна скорости сдвига γ' . Другая часть сопротивления, не зависящая от γ' , учитывается величиной сдвиговой прочности τ_s . В отличие от этого ньютоновская вязкость $\eta = \tau / \gamma'$ учитывает все сопротивление, оказываемое пластичным материалом при его деформировании, и является переменной величиной:

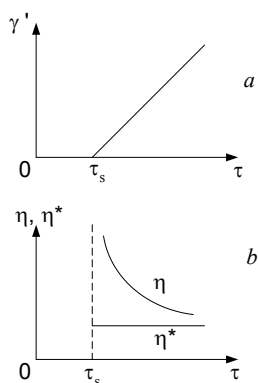


Рис. 11.5

$$\eta = (\tau_s + \eta^* \gamma') / \gamma' = \eta^* + \tau_s / \gamma' = \eta^* \tau / (\tau - \tau_s) \quad (11.16)$$

и складывается (формула 11.16) из постоянной величины η^* и переменного слагаемого τ_s / γ' , которое в форме вязкости учитывает сопротивление, обусловленное наличием прочности τ_s . Таким образом, поведение пластичного материала при деформации может быть представлено в форме уравнения (11.11), и тогда материал характеризуется двумя константами τ_s и η^* , или в форме уравнения Ньютона (11.2), но тогда реологические свойства материала характеризуются переменной ньютоновской вязкостью η . Первый способ удобен при инженерных расчетах, когда можно оперировать двумя константами вместо одной переменной величины. Это преимущество, однако, теряется для реальных пластиков с нелинейной зависимостью скорости сдвига γ' от напряжения τ (рис. 11.6), когда пластическая вязкость η^* становится функцией напряжения.

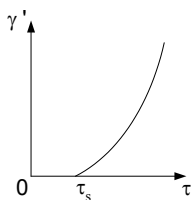


Рис. 11.6

Псевдопластичные материалы (рис. 11.7), обладают текучестью (ползучестью) и при сколь угодно малых напряжениях сдвига. Вместо статического предельного напряжения сдвига τ_s они характеризуются динамическим предельным напряжением сдвига τ_c . Свыше этого напряжения на реологической кривой течения может наблюдаться участок линейной зависимости скорости сдвига от напряжения. В таком случае он описывается уравнением Шведова-Бингама и характеризуется пластической вязкостью $\eta^* = (\tau - \tau_c) / \dot{\gamma}'$, но она не обязательно остается постоянной с ростом напряжения. То же самое можно сказать о дифференциальной вязкости $d\tau / d\dot{\gamma}'$, которая у ньютоновских материалов совпадает с η , а у пластичных – с η^* .

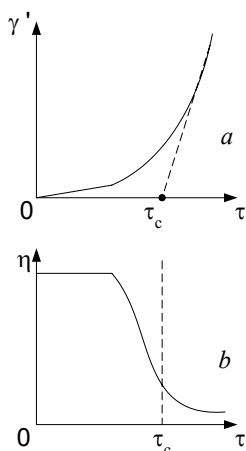


Рис. 11.7

Показанные на рисунках 11.5 - 11.7 реологические кривые представляют собой лишь частный случай более общей зависимости скорости сдвига $\dot{\gamma}'$ от напряжения τ (рис. 11.8), известной под названием полная реологическая кривая (ПРК). При малых скоростях сдвига ($\tau < \tau_c$) ход ПРК совпадает с прямой, отражающей течение ньютоновской жидкости с максимальной вязкостью η_{\max} , при высоких скоростях - с прямой для течения ньютоновской жидкости с минимальной вязкостью η_{\min} , в интервале промежуточных скоростей - с ходом зависимости $\dot{\gamma}'$ от τ пластического материала с переменной вязкостью η .

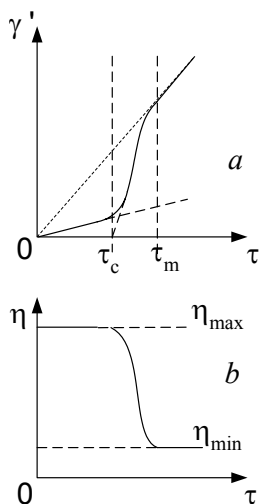


Рис. 11.8

Экспериментально наименее изучен участок высоких (напряжение более τ_m) скоростей течения. Он трудно достижим из-за перехода системы к турбулентному режиму течения, при котором теряет определенность величина γ' . Без этого участка ПРК переходит в кривую течения ползучего материала (рис. 11.7). Если, кроме того, вязкость при малых напряжениях очень велика, то начальный участок кривой течения практически сливается с осью абсцисс (материал почти не течет при $\tau < \tau_s$) и ПРК переходит в кривую течения пластичного материала.

Известен еще один принципиально иной тип реологических кривых – график 3 на рисунке 11.9, отличающийся тем, что с увеличением напряжения сдвига скорость деформации растет медленнее, чем по линейному закону.

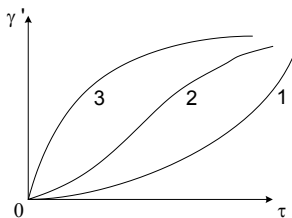


Рис. 11.9

Ему соответствует увеличение вязкости с ростом напряжения. Такие материалы называются дилатантными.

Обобщением формальной стороны закона Ньютона на случай нелинейной зависимости γ' от τ является эмпирическая формула (степенной закон):

$$\tau = s(\gamma')^{x+1} \quad (11.17)$$

При $x=0$ жидкость ведет себя как ньютоновская, при $x>0$ – как дилатантная (график 3) и при $x<0$ – как псевдопластичная (график 1). Здесь s и x - эмпирические константы. Их смысл может быть установлен только формально, например s численно равно сопротивлению сдвига при $\gamma'=1$, но отличается от вязкости по размерности, причем размерность s зависит от x , поскольку γ' - величина размерная (c^{-1}).

Универсальность уравнения является не самым важным критерием при выборе способа описания реологического поведения. Более важна возможность сравнения различных по свойствам материалов. Очевидно, сравнивать можно величины, имеющие один и тот же смысл - ньютоновскую вязкость с ньютоновской, пластическую с пластической и т. д. Естественным эталоном сравнения служат ньютоновские жидкости, поэтому в качестве универсальной сравнимой величины следует однозначно предпочесть ньютоновскую вязкость "неньютоновских" материалов. Поэтому задача реологии заключается в том, чтобы дать не формальное, а физико-химическое толкование смысла величин η , η^* , τ_s , установить их связь с физико-химическими свойствами материалов, причины появления дилатантных, пластических и других свойств, установить зависимость констант от состава и структуры деформируемой среды. Ключом к решению этой и других проблем реологии является понятие о структуре дисперсной системы и уравнениях ее структурного состояния в потоке. Очевидно, что уравнения состояния могут быть сформулированы только при введении количественных мер "структурированности" как в покое, так и в потоке.

11.4 Структура дисперсных систем в отсутствие течения

Структура характеризует взаимное расположение частиц в дисперсной системе и определяется характером взаимодействия и концентрацией частиц n . Заметное влияние оказывает форма частиц. При рассмотрении теоретических вопросов частицам обычно приписывают сферическую форму, что и будет предполагаться в дальнейшем, если не сделаны специальные оговорки.

В разбавленных агрегативно устойчивых дисперсных системах взаимодействие частиц характеризуется преобладанием взаимного отталкивания на всех расстояниях, поэтому их столкновения являются упругими, т. е. не влекут за собой взаимной фиксации частиц и структурирования не происходит.

Простейшим случаем структурирования является установление определенной ориентации частиц в пространстве без наложения каких-либо ограничений на их взаимное поступательное перемещение. Причиной ориентации может быть действие внешнего электрического E или магнитного H поля, если частицы обладают каким-либо видом анизотропии: постоянным электрическим p или магнитным m дипольным моментом, анизотропией формы или поляризуемости (намагниченности).

При наличии у частиц постоянного дипольного момента мерой ориентационного структурирования является средняя величина $L(X)$ проекции оси диполя на направление внешнего поля:

$$L(X) = \text{cth} X - X^{-1} \quad (11.19)$$

Здесь $\text{cth} X = [1 + \exp(-2X)] / [1 - \exp(-2X)]$. В случае электрических диполей $X = pE/k_B T$, а в случае магнитных диполей $X = m\mu_0 H/k_B T$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м - магнитная постоянная; k_B - постоянная Больцмана; T - температура, E - напряженность электрического и H - напряженность магнитного поля. Зависимость (11.19) L от X называется функцией Ланжевена. В слабом поле, когда $X \ll 1$, $L(X) = X/3$ и степень ориентации диполей нарастает пропорционально напряженности поля.

Экспериментально ориентационное структурирование дипольных частиц обнаруживается по появлению поляризации $P=npL(X)$ или намагниченности $I=nmL(X)$ дисперсной системы. В слабых полях она пропорциональна дипольному моменту и концентрации частиц n в дисперсной системе. Электрическая поляризация доступна измерению в переменном поле, магнитная – как в переменном, так и в постоянном поле (статическая намагниченность). В сильном поле ($X>10$) $L(X)\approx 1$ и устанавливается полная ориентация частиц параллельно полю, а величины поляризованности и намагниченности достигают насыщения

$$P_s=np, \quad I_s=nm \quad (11.20)$$

В слабом поле, пока $L(X)=X/3$, поляризованность и намагниченность пропорциональны напряженности поля:

$$P=P_s p E / 3 k_B T, \quad I=I_s m \mu_0 H / 3 k_B T \quad (11.21)$$

Коэффициенты пропорциональности

$$\alpha = P_s p / 3 k_B T \quad \text{и} \quad \chi = I_s m \mu_0 / 3 k_B T \quad (11.22)$$

представляют собой диэлектрическую и магнитную восприимчивости соответственно. Следует иметь ввиду, что эти формулы справедливы при ограниченной величине P_s и I_s – пока индуцированное поляризацией поле составляет малую долю от внешнего поля, действующего на дисперсную или молекулярную систему.

В прикладной и теоретической реологии ориентационное структурирование магнитных коллоидов сыграло важную роль, поскольку оно имеет однозначную количественную меру $L(X)=I/I_s$ и легко поддается измерению, а, следовательно, контролю влияния различных факторов на структуру системы. В покоящейся среде единственным деструктурирующим фактором является вращательное тепловое движение частиц, энергия которого и фигурирует в знаменателе аргумента X

функции Ланжевена $L(X)$. Последняя является геометрической характеристикой состояния структуры (средняя величина косинуса угла между осью диполя и направлением внешнего поля), энергетической характеристикой прочности структуры является энергия ориентации диполей $\mu_0 mH$ или её безразмерная величина X .

Структурирование, накладывающее ограничения на поступательные степени свободы частиц, возникает в агрегативно устойчивых системах при высоких концентрациях частиц n . Фактически это концентрации, при которых не остается свободной среды - все пространство в сосуде занято частицами, они соприкасаются между собой своими стабилизирующими оболочками. Кратко условие структурирование можно обозначить, как стесненность частиц или отсутствие свободного объема среды. Если толщину оболочки на частицах радиуса a обозначить через δ , то условие стесненности монодисперсных сферических частиц принимает следующий вид:

$$n \geq 1/8(a+\delta)^3. \quad (11.23)$$

Структурированному, как и всякому другому устойчивому состоянию системы, соответствует минимум энергии – потенциальной, если пренебрегать ролью теплового движения частиц, или свободной в ином случае. Реально стесненное состояние можно создать в суспензиях, где роль теплового движения несущественна. Потенциальная энергия взаимодействия двух частиц (потенциальная кривая) определяет их поведение при взаимодействиях типа столкновений, когда одновременно в контакте могут находиться не более двух частиц. В стесненных условиях каждая частица одновременно находится в контакте со всеми своими соседями. Однако, рассматривая возможность перемещения частицы в каком-либо одном направлении, достаточно принять во внимание ее взаимодействие только с двумя ближайшими соседями, расположенными на линии их предполагаемого перемещения. Потенциальная энергия каждой частицы получится тогда сложением парных энергий взаимодействия U_1 и U_2 с её двумя соседями 1 и 2 (рис. 11.10), симметрично расположенными на расстоянии.

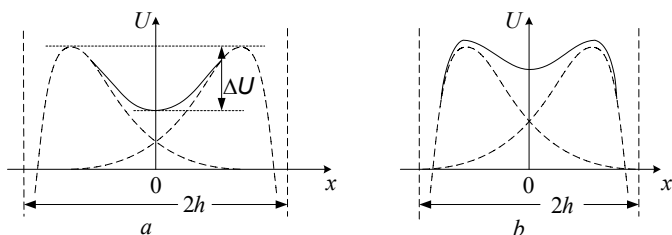


Рис. 11.10

Глубина минимума ΔU является одновременно и высотой потенциального барьера, характеризующего прочность фиксации частиц. Суммарная энергия оказывается тогда минимальной именно при симметричном расположении соседей относительно каждой из частиц, что достигается их расположением в узлах правильной кристаллоподобной решетки (рис. 11.11).

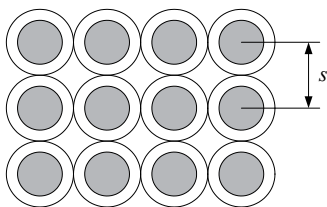


Рис. 11.11

Период решетки s определяется только концентрацией частиц:

$$s = n^{-1/3} \quad (11.24)$$

В литературе такие структуры известны под названием ПКС – периодические коллоидные структуры (или предельно концентрированные системы).

Наиболее распространенным видом структурирования является фиксация взаимного положения частиц за счет их слипания. Для этого необходимо наличие так называемого второго (или дальнего) минимума потенциальной энергии парного взаимодействия (кривая 2 на рис. 11.12). Его глубина U_c (энергия связи) и есть энергетическая мера прочности фиксации

частиц. При достаточной концентрации взаимосвязанные частицы образуют сплошную трехмерную сетку (рис. 11.13).

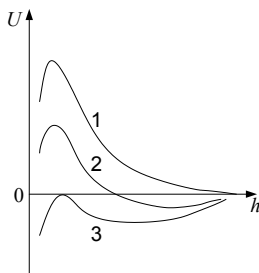


Рис. 11.12

Структура такого типа называется коагуляционной. В отличие от ПКС коагуляционная структура может быть очень рыхлой и хаотичной в отношении порядка в расположении частиц. Связь частиц, обусловленная вторичным минимумом, сравнительно слабая (порядка $k_B T$), поэтому она легко разрушается при перемешивании, встряхивании, течении, т.е. действии механических напряжений τ . В покое связь частиц и, следовательно, разрушенная структура со временем t восстанавливаются (рис. 11.13). Явление обратимого изотермического разрушения и восстановления структуры называется тиксотропией. Оно обнаруживается по заметному разжижению дисперсной системы. Кроме ограниченной прочности структурной сети необходимым условием появления тиксотропных свойств является наличие в дисперсной системе свободного от частиц объема среды.

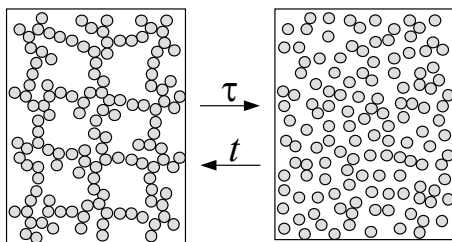


Рис. 11.13

С точки зрения взаимного положения частиц на потенциальной кривой парного взаимодействия разрушение структуры означает их удаление на расстояние большее, чем радиус действия сил притяжения. Для этого необходимо наличие достаточно большого свободного объема.

При поляризации устойчивых дисперсных суспензий электрическим или магнитным полем в дополнение к поверхностным силам возникает диполь-дипольное взаимодействие частиц. Если центры частиц расположены на линии, параллельной силовым линиям поля, то такие частицы притягиваются. Энергия этого взаимодействия

$$U_d = -2p^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3 \text{ и } U_d = -2\mu_0 m^2/4\pi r^3 \quad (11.25)$$

где r – расстояние между центрами частиц, p и m – проекции постоянных дипольных моментов частиц p и m (электрических и магнитных, соответственно) на направление поля или индуцированные в них дипольные моменты, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость частиц дисперсной фазы, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ – магнитная постоянная вакуума. Диполи, расположенные на линии перпендикулярной силовым линиям поля отталкиваются. Энергия отталкивания в два раза слабее энергии притяжения (11.25) и, разумеется, имеет обратный знак. Следствием такой анизотропии взаимодействия является образование цепочечной структуры [1]. Это совокупность параллельных цепочек из взаимосвязанных частиц. Цепи вытянуты вдоль направления поля E (рис. 11.14а).

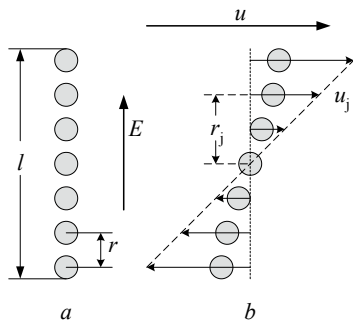


Рис. 11.14

Уникальной особенностью структурирования в поле является его обратимость по отношению к полю – структура распадается при выключении поля и восстанавливается при его включении. Она обратима и по отношению к механическим воздействиям, т.е. обладает тиксотропией: в потоке цепи разрушаются, в покое – восстанавливаются. Если частицы имеют постоянный дипольный момент, то вне поля они образуют хаотичную трехмерную сетку, показанную на рис. 11.13. В ней, однако, могут быть элементы упорядочения различного типа, обусловленные тем, что поток электрической или магнитной индукции частиц должен замыкаться через соседние частицы по некоторому замкнутому контуру.

Для каждого типа структур разработана соответствующая теоретическая модель, пригодная для решения конкретных технологических и исследовательских задач. Успех здесь в значительной мере зависит от понимания границ применимости и возможностей той или иной модели.

11.5 Модель Эйнштейна

Реологические свойства устойчивой разбавленной дисперсной системы вследствие отсутствия взаимодействия частиц определяются поведением в потоке отдельной частицы, так что диссипацию энергии во всей системе можно найти простым суммированием потерь энергии на отдельных частицах.

В сдвиговом потоке сферическая частица перемещается со скоростью u , равной скорости движения жидкой среды в той плоскости простого сдвигового течения, в которой находится центр частицы. В плоскостях, отстоящих от центра частицы на расстоянии z , скорость среды отличается на величину $\Delta u = \pm \gamma' z$ от скорости движения поверхности частицы в тех же плоскостях. Возникающее по этой причине трение среды о поверхность частицы частично выравнивает скорости движения среды относительно поверхности частицы путем ее вовлечения во вращательное движение со скоростью $\gamma'/2$ (рис. 11.15). Связанные с этим дополнительные потери энергии и соответствующее увеличение вязкости коллоидного раствора η по сравнению с вязкостью η_0 дисперсионной среды вычислено Эйнштейном:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \mathcal{G}) \quad (11.26)$$

Здесь $\mathcal{G} = nv$ - объемная доля дисперсной фазы в коллоидной системе, n - численная концентрация частиц, $v = 4\pi a^3/3$ - объем одной частицы (сферы) радиусом a , α - коэффициент формы частицы. При ее свободном вращении в сдвиговом потоке он равен 2,5. Если каким-либо способом воспрепятствовать свободному вращению частиц, то этот коэффициент увеличивается до 4.

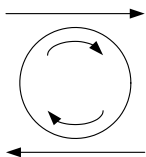


Рис. 11.15

Наиболее важный результат теории Эйнштейна состоит в установлении того, что такая дисперсная система является ньютоновской жидкостью ($\eta = \text{const}$). Заранее это никак не предполагалось. Величина вязкости при этом зависит не от размера частиц, а только от их объемной доли во взвеси.

Формула (11.26) получена при решении гидродинамической задачи о потоке среды в окрестности сферической частицы и справедлива при размере частиц, намного большем размера молекул среды. В противном случае среду нельзя считать сплошной по отношению к частице и гидродинамический подход становится необоснованным. Это подтверждается неприменимостью формулы (11.26) к растворам низкомолекулярных веществ. В применении к реальным коллоидным растворам необходимо так же учитывать, что гидродинамический объем частицы включает и объем защитной оболочки на ее поверхности, поэтому в формуле Эйнштейна вместо объемной доли собственно дисперсной фазы \mathcal{G} должна фигурировать ее гидродинамическая объемная доля $\mathcal{G}_e = \mathcal{G}(1 + \delta/a)^3$. При наличии двойного электрического слоя \mathcal{G}_e зависит также от электрокинетического потенциала и вязкости среды. Ньютоновские свойства при этом не теряются, так как потенциал не зависит от скорости деформации среды.

Если взвешенные частицы являются жидкими или газообразными с вязкостью η_i , то поток среды в меньшей мере тормозится об их поверхность и вязкость снижается до величины

$$\eta = \eta_0 \{ 1 + 2,5 \vartheta [\eta_i + (2/5)\eta_0] / (\eta_i + \eta_0) \} \quad (11.27)$$

Анизодиаметрия частиц ведет к увеличению вязкости за счет увеличения коэффициента форма частиц. Так для эллипсоидов вращения $\alpha = 2,5 + 0,4075(s-1)^{1,508}$, где $1 < s < 15$ – отношение осей эллипсоида. Приемлемую точность формула Эйнштейна дает при объемной доле дисперсной фазы не более 0,1.

Теория Эйнштейна может быть распространена на концентрированные устойчивые взвеси. Идея, которая дает такую возможность, заключается в том, что дисперсную систему любой концентрации ϑ , имеющую вязкость η , можно рассматривать как растворитель, в которую добавочно введено некоторое малое количество $d\vartheta$ дисперсной фазы, так что вязкость системы становится равной $\eta + d\eta$. Тогда, в соответствии с формулой Эйнштейна, $\eta + d\eta = \eta (1 + 2,5d\vartheta)$. Решение этого уравнения при условии, что $\eta = \eta_0$ при $\vartheta = 0$, дает

$$\eta = \eta_0 \exp(2,5 \vartheta)$$

однако лучше согласуется с опытом формула Бринкмана

$$\eta = \eta_0 / (1 - \vartheta)^\alpha \quad (11.29)$$

Разложение той и другой в степенной ряд по концентрации дает другую, часто употребляемую форму концентрационной зависимости вязкости

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \vartheta + \beta \vartheta^2 + \dots) \quad (11.30)$$

где, как и в формуле Эйнштейна $\alpha = 2,5$, а о величине коэффициента β и последующих коэффициентов разложения высказываются различные мнения. Существенно, что в любом случае система остается ньютоновской. Формула (11.30) в виде

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 \vartheta = \alpha + \beta \vartheta \quad (11.31)$$

широко используется в вискозиметрии растворов полимеров для экспериментального определения параметра α путем экстраполяции концентрационной зависимости вязкости к нулевой величине концентрации. Полученное таким путем значение α обозначается символом $[\eta]$ и называется характеристической вязкостью раствора полимера. Ее величина связана с молекулярной массой полимера M формулой Куна

$$[\eta] = AM^z \quad (11.32)$$

Здесь A и z — эмпирические коэффициенты, смысл и численное значение которых раскрыто в современной реологии. Примечательно, что численные значения характеристической вязкости $[\eta]$ растворов гибкоцепных полимеров в десятки раз превышает классическое значение коэффициента $\alpha=2,5$, что обусловлено большим гидродинамическим объемом рыхлых клубков, в виде которых полимерные молекулы присутствуют в растворе.

Распространение теории Эйнштейна на концентрированные взвеси носит формальный характер и не может дать ответа на вопрос о концентрационном пределе сохранения ньютоновских свойств. Для этого необходимо принять во внимание не только гидродинамическое взаимодействие частиц со средой, но и их непосредственное взаимодействие между собой, следствием которого и является структурирование дисперсной системы.

11.6 Вращательная вязкость

В рамках модели Эйнштейна получил объяснение эффект увеличения вязкости в электрическом или магнитном поле [2] за счет увеличения коэффициента α от 2,5 до 4 в формуле (11.26) и в последующих. Этот эффект возникает, если действующий на частицу крутящий момент сил вязкого трения $3v\eta_0\gamma'$, который стремится опрокинуть частицу, будет меньше, чем момент сил $\mu_0 mH$ ориентирующего действия внешнего (магнитного) поля H на частицу. Магнитный дипольный момент частица $m=Mv$, как и момент вязких сил, пропорционален объему частицы v , где M - намагниченность насыщения дисперсной фазы, поэтому после сокращения на объем условие сохранения ориентации диполей в потоке примет вид:

$$\mu_0 MH > 3\eta_0\gamma' \quad (11.33)$$

При ослаблении поля или увеличении скорости сдвига это условие нарушается, что ведет к срыву ориентации частиц, уменьшению коэффициента α в формуле (11.26) от 4 до "нормальной" величины 2,5 и соответствующему уменьшению вязкости с увеличением скорости течения. Это означает появление неньютоновских свойств.

Для частиц коллоидных размеров дополнительным дезориентирующим фактором становится вращательное тепловое движение частиц, что ведет к сглаживанию зависимости коэффициента α от напряженности поля :

$$\alpha = 2,5 + 1,5(X - \text{th}X) \sin^2 \Theta / (X + \text{th}X) \quad (11.34)$$

Причиной увеличения вязкости может быть также анизотропия поляризуемости (намагниченности) частиц или любые другие факторы, фиксирующие ориентацию частиц. К числу таких факторов можно отнести гидростатические (архимедовские) диполи - парные агрегаты из частиц разной плотности, которые во взвеси будут ориентированы тяжелой частицей вниз. Примером дисперсной системы, состоящей из таких диполей, является пульпа при пенной флотации.

Вращательная вязкость как реологическое явление интересна тем, что она является прекрасным подтверждением одного из самых общих постулатов реологии, который всегда подразумевался в работах П.А. Ребиндера: вязкость остается неизменной до тех пор, пока не меняется структура материала. В данном случае количественной мерой структурированности является устойчивость определенной ориентации частиц, характеризуемая значением параметра (11.33) $\mu_0 M H / 3 \eta_0 \gamma'$ или его аналогов для электрических, гравитационных, гироскопических или других механизмов поддержания заданной ориентации частиц.

11.7 Модель Френкеля-Эйринга

Как показал Я. И. Френкель, течение сплошной субстанции имеет активационный характер, движение молекул при действии напряжения сдвига происходит скачками из одного устойчивого положения в другое и зависит от вероятности $w = \exp(-U_a/k_B T)$ преодоления ими потенциального барьера U_a , создаваемого их взаимодействием с соседними молекулами. Деформируемой субстанции приписывается кристаллическая структура и каждый факт преодоления барьера означает перемещение молекулы в соседний узел кристаллической решетки. Частота таких перемещений $f = f_0 w$ пропорциональна частоте f_0 тепловых колебаний частиц со средней кинетической энергией $k_B T$. Действие механического напряжения τ придает направленность этим перемещениям. Оно изменяет потенциальную энергию молекул на величину $\pm \phi r / 2$ и их перемещение в направлении действующей силы становится вероятнее, чем во встречном направлении:

$$\Delta w = \exp[(-U_a + \phi r / 2) / k_B T] - \exp[(-U_a - \phi r / 2) / k_B T] = 2 \exp(-U_a / k_B T) \operatorname{sh}(\phi r / 2 k_B T).$$

Здесь $\operatorname{sh}(\phi r / 2 k_B T) = [\exp(\phi r / 2 k_B T) - \exp(-\phi r / 2 k_B T)] / 2$, $\phi \approx \tau r^2$ – сила, действующая на одну молекулу, $r / 2$ – ее смещение на половину периода r кристаллической решетки, достаточное для преодоления барьера – перемещения молекулы в положение максимума ее потенциальной энергии. Вторую половину всего пути r до нового равновесного положения в решетке молекула преодолевает самопроизвольно – с потерей энергии, приобретенной ею под действием напряжения сдвига τ . Это принципиальное положение теории, так как именно оно предусматривает

диссипацию энергии механических напряжений, как непереносимое условие вязкого характера сил сопротивления, возникающего при деформировании материала. Скорость движения одного слоя вещества относительно ближайшего соседнего слоя считается равной $u = 2rf\text{sh}(\tau r^3/2k_B T)$, тогда градиент скорости $\gamma' = u/r$ будет

$$\gamma' = 2f\text{sh}(\tau/2nk_B T) \quad (11.35)$$

Здесь $f = f_0 \exp(-U_a/k_B T)$ – частота перемещений молекулы в любой соседний узел решетки в отсутствие напряжений, $n = 1/r^3$ – число молекул в единице объема. В таком случае вязкость $\eta \equiv \tau \gamma'$ равна

$$\eta = \tau/2f\text{sh}(\tau/2nk_B T) \quad (11.36)$$

При минимальном напряжении сдвига, когда $\tau/2nk_B T \ll 1$ $\text{sh}(\tau/2nk_B T) = \tau/2nk_B T$ и соответствующая вязкость η_n не зависит от напряжения:

$$\eta \equiv \eta_n = nk_B T/f \quad (11.36a)$$

Этот результат не означает, что вязкость растет с увеличением температуры, так как при этом экспоненциально увеличивается частота f перескоков молекул в соседние узлы и вязкость падает. Эйринг перенес эти взгляды на дисперсные системы с кристаллоподобной структурой (на ПКС - см. выше).

Формулы (11.35), (11.36) показывают, что дисперсные системы со структурой ПКС являются неньютоновскими жидкостями и должны вести себя подобно тиксотропным системам: скорость деформации прогрессивно, как $\text{sh} \tau$, нарастает с увеличением напряжения сдвига.

Несмотря на популярность модели она по ряду параметров не совместима с реальным поведением ПКС. 1) Опыт свидетельствует, что в действительности устойчивые концентрированные суспензии, для которых характерна структура

ПКС, являются системами дилатантными, а не тиксотропными. 2) Выводы теории не совместимы с постулатом Ребиндера о природе неньютоновских свойств, согласно которому зависимость вязкости от напряжения сдвига всегда являются следствием изменения структуры системы при ее деформировании. Теория же Френкеля-Эйринга и ее модификации не предусматривают каких-либо изменений единственного структурного параметра ПКС – периода кристаллоподобной решетки при изменении интенсивности течения. 3) Формулы (11.35) и (11.36) получены в предположении, что все частицы какого-либо слоя суспензии одновременно перемещаются на расстояние порядка постоянной решетки относительно ближайшего соседнего слоя. Если при этом все узлы периодической решетки заняты частицами, то течение суспензии в принципе невозможно без увеличения ее объема, поскольку оно требует периодического изменения типа кристаллической решетки при ее деформировании. Эффект увеличения объема (дилатация) при деформировании действительно наблюдается. Он и дал название всему классу дисперсных систем с прогрессивным ростом сопротивления при увеличении скорости деформирования. В таком случае возможность деформирования и сила сопротивления ему зависит от наличия условий для расширения дисперсной системы - фактически от площади ее границы с какой либо сжимаемой средой, например, с воздухом или с эластичными стенками сосуда. Это означает, что вязкость и другие реологические параметры при дилатационном механизме деформирования (с расширением) зависят от условий опыта и потому не могут служить однозначной реологической характеристикой дисперсной системы.

Реальная ПКС не идеальна. Универсальный тип неидеальности – наличие дефектов в виде вакантных (не занятых частицами) узлов решетки. Их концентрация c характеризует состояние структуры в покое. Она доступна экспериментальному определению по разнице объемных долей дисперсной фазы в суспензии с периодической структурой и в реальной суспензии. При наличии вакантных узлов в решетке ПКС течение становится возможным и без увеличения объема дисперсной системы, т.е. в условиях замкнутого объема. Оно происходит путем поочередного перехода частиц в соседние вакантные узлы, при котором частица и вакансия меняются местами (рис.11.15).

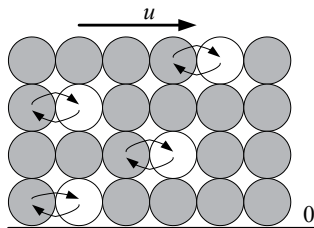


Рис. 11.15 Светлые кружки – вакантные узлы решетки.

Неодновременность перемещения частиц [1], расположенных в одной плоскости сдвига является принципиальным отличием течения реальной ПКС от модели течения бездефектной решетки Френкеля-Эйринга. Для смещения всех частиц какого-либо слоя относительно соседнего на расстояние равное периоду решетки r потребуется совершить столько поочередных переходов в соседний узел, сколько узлов решетки разделяет соседние вакантные узлы в направлении движения слоя. В среднем это $(n/c)^{1/3}$ переходов. Соответственно скорость движения и ее градиент уменьшается пропорционально $(c/n)^{1/3}$. Концентрация вакансий c является, следовательно, определяющим параметром состояния структуры.

Интенсивное течение "размазывает" вакантные узлы по межчастичному пространству, т.е. их концентрация c уменьшается, соответственно увеличивается число переходов, необходимое для смещения слоя частиц на расстояние r равное периоду решетки, и скорость течения уменьшается. Исчезнувшие вакансии восстанавливаются и тем интенсивнее, чем больше разница $c_0 - c$ между равновесной концентрацией вакансий c_0 в покое и ее текущим значением c при течении. Параметром, характеризующим этот процесс, является время релаксации вакансий t_r . Экспоненциальный рост скорости течения с ростом напряжения, предусмотренный классической формулой Френкеля-Эйринга (11.35), компенсируется при этом снижением скорости за счет уменьшения концентрации вакансий. В итоге уравнения реологии ПКС - зависимости скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и вязкости $\eta \equiv \tau / \dot{\gamma}$ от напряжения приобретают следующий вид:

$$\gamma' = (c_0/n)^{1/3} 2f \operatorname{sh} \Theta / (1 + 2t_\tau f \operatorname{sh} \Theta) \quad (11.37)$$

$$\eta = (n/c_0)^{1/3} (1/f) (1/2 \operatorname{sh} \Theta + f t_\tau) \tau \quad (11.38)$$

где $\Theta = \tau / 2 n k_B T$ - аргумент гиперболического синуса $\operatorname{sh} \Theta$. Начальная вязкость η_b , как предел η при $\tau \rightarrow 0$, будет при этом в $(n/c_0)^{1/3}$ раз больше ее классического аналога $n k_B T / f$ (11.36a): $\eta_b = (n/c_0)^{1/3} n k_B T / f$.

В зависимости от значения $t_\tau f$, т. е. от соотношения между частотой переходов частиц f между узлами решетки и временем релаксации t_τ (образования) вакансии, формула (11.37) предсказывает наличие у системы дилатантных, тиксотропных или смешанных свойств (см. графики 3, 1 и 2 соответственно на рис. 11.9). В последнем случае зависимость вязкости от напряжения имеет максимум и минимум в узком диапазоне напряжений. При малых напряжениях $\Theta \ll 1$, $\operatorname{sh} \Theta = \Theta$ и особенно отчетливо виден дилатантный тип зависимости скорости сдвига γ' от безразмерного напряжения Θ :

$$\gamma' = (c_0/n) 2f \Theta / (1 + 2t_\tau f \Theta) \quad (11.38a)$$

Она подобна зависимости адсорбции газа от его давления в теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, т.е. γ' стремится к постоянной (предельной) величине $c_0 / n t^*$ при увеличении аргумента Θ . Это означает неограниченное увеличение вязкости с ростом напряжения.

11.8 Цепочечная модель. Уравнение структурного состояния

Уравнение структурного состояния это математически сформулированная зависимость параметра структурного состояния дисперсной системы от напряжения или скорости сдвиговой ее деформирования. Уравнения состояния дисперсных систем в потоке являются основой для вывода законов реологического поведения структурированных систем разного типа. Очевидно, что уравнение может быть составлено только после введении параметра, адекватно описывающего структурное

состояние системы. Поэтому понятие об уравнении состояния возникло в реологии при описании течения коллоидных ферромагнетиков в магнитном поле благодаря простоте структуры этой системы и.

Как уже отмечалось в разделе 11.4, при действии электрического или магнитного поля на поляризующуюся (намагничивающуюся) устойчивую дисперсную систему образуется простейшая коагуляционная структура - система связанных в линейную цепочку частиц. Цепи вытянуты вдоль приложенного внешнего поля и сохраняют такую ориентацию при течении дисперсной системы (рис. 11.14). Легко реализуемая в магнитном поле простая цепочечная структура дисперсного магнитного материала является удобной физической моделью более сложных трехмерных коагуляционных структур, на которой можно понять механизм течения тиксотропных систем, причину неньютоновских свойств, связь этих свойств с устойчивостью и другими коллоиднохимическими параметрами дисперсной системы. При движении цепи, как единого целого, в сдвиговом потоке, перпендикулярном оси цепи, каждая i -тая частица цепи обтекается средой со скоростью $u_i = ir\gamma'$, пропорциональной расстоянию ir частицы от ее середины и скорости сдвига γ' . Силы вязкого трения среды $f_i = 6\pi\eta_0 a u_i$ действуют разнонаправленно на частицы двух половин цепи (рис. 11.14) и, суммируясь, создают в середине цепи наибольшее сдвиговое усилие F_v , стремящееся ее разрушить: $F_v = b\gamma' r(v^2 - 1)/8$. Здесь $b = 6\pi\eta_0 a$ - коэффициент трения Стокса, r_0 - расстояние между центрами соседних частиц в цепи (приблизительно $r = 2a$), v - число частиц в одной цепочке, а функция $(v^2 - 1)/8$ является результатом вычисления суммы $\sum i$ в пределах от 1 до $v/2$. Равновесной длине цепи l соответствует равенство сдвиговой силы F_v силе сцепления частиц F_a . Эта длина $l \approx 2av$, или соответствующее ей гидродинамически (тиксотропно) равновесное число частиц v в цепи и является в данном случае исчерпывающей структурной характеристикой состояния дисперсной системы в потоке. Таким образом, уравнение состояния простой цепочечной структуры будет

$$b\gamma' r (v^2 - 1)/8 = F_a \quad (11.39)$$

или $b\gamma' r^2(v^2-1)/8 = U_a$, где U_a - энергия связи соседних частиц в цепи, равная примерно произведению rF_a при дипольном взаимодействии частиц. Точное соотношение между максимумом силы и энергией дипольного взаимодействия зависит от траектории, по которой будут удаляться частицы (концы разорванной цепи) в процессе ее сдвигового деформирования. Точность численного значения в данном случае не актуальна - целью является вскрытие механизма появления конкретных неньютоновских свойств и нахождение общего алгоритма перехода от уравнения структурного состояния к уравнениям реологии дисперсной системы определенного структурного типа.

Согласно (11.39) при малых скоростях сдвига равновесное число частиц v в цепи (и ее длина) становится настолько большой, что можно пренебречь единицей в скобках уравнения (11.39) и тогда оно упрощается:

$$b\gamma' l^2 = 8 U_a \quad (11.40)$$

Такая зависимость первоначально была установлена экспериментально на коллоидных растворах магнетита [3].

В канале конечных размеров длина цепи ограничена характерным размером h этого канала (например, его диаметром) и тогда при достаточно малых скоростях течения ($\gamma' < 8U_a/bh^2$) фактическая длина цепи не зависит от скорости сдвига и определяется простым соотношением:

$$l = h \quad (11.41)$$

При всей своей примитивности оно имеет принципиальное значение, определяя количественный критерий и смысл понятий "неразрушенная структура", "течение без разрушения структуры", "вязкость неразрушенной структуры", "максимальная вязкость", широко используемых при описании реологических свойств тиксотропных дисперсных систем, когда структура и ее свойства перестают зависеть от скорости течения при скоростях сдвига меньших определенного значения.

При достаточно большой величине скорости сдвига ($\gamma' > F_d/br$) цепи разрушаются до отдельных частиц ($v = 1$ или $l=2a$), что соответствует полному разрушению структуры. В этом режиме структурное состояние и свойства дисперсной системы так же не зависят от скорости сдвига.

Таким образом, уравнение структурного состояния (11.39), справедливо в определенном диапазоне скоростей деформации, нижняя и верхняя граница которого отличаются в $(h/a)^2$ раз. Для типичных условий реологического эксперимента это около 8 порядков. В пределах этого диапазона система находится в состоянии тиксотропного равновесия, в котором с увеличением скорости течения структура разрушается на все более мелкие фрагменты (цепи). За его пределами она находится или в состоянии сплошной неразрушенной структуры ($l=h$) или в состоянии полностью разрушенной структуры ($l=2a$). Состояние сплошной структуры реализуется при достаточно высоком уровне взаимодействия и достаточной концентрации частиц. При слабом взаимодействии оно не реализуется, так как и в состоянии покоя размер структурных фрагментов (цепей) ограничен их термическим распадом.

11. 9 Диссипативная функция и реологические законы цепочечной структуры

При обтекании частиц цепи потоком среды на каждой частице ежесекундно рассеивается энергия $Q_i = bu_i^2$, равная произведению силы трения bu_i на скорость движения $u_i = ir_o\gamma'$ среды относительно i -той частицы цепи, где ir_o - расстояние частицы от середины цепи и i - номер позиции частицы в цепи от ее середины, так что $Q_i = b(\gamma' r i)^2$. Диссипация энергии Q_v на одной цепи из v частиц это удвоенная сумма Q_i по всем i от 1 до $v/2$, вычисление которой сводится к нахождению суммы $2\sum i^2 = 2(2/3)v(v^2-1)/8$, так что $Q_v = 2(2/3)b(\gamma' r)^2 v(v^2-1)/8$. Здесь числовой множитель $1/12$, получающийся при вычислении суммы $\sum i^2$, представлен форме $(2/3)(1/8)$, что бы выделить в полученном результате общую часть $b\gamma' r^2(v^2-1)/8$ с уравнением структурного

состояния (11.39). Диссипативная функция единицы объема $Q=Q_v(n/v)$ равна произведению Q_v на число цепей n/v в единице объема:

$$Q=(4/3) n b(\gamma' r)^2 (v^2 -1)/8 \quad (11.42)$$

Исключая из этой формулы структурную функцию с помощью уравнения структурного состояния (11.39), т.е. подстановкой $b\gamma' r^2(v^2-1)/8 = U_a$, находим скорость диссипации энергии на линейной цепочечной структуре:

$$Q=(4/3)\gamma' nU_a \quad (11.43)$$

Она пропорциональна скорости сдвига и объемной плотности энергии взаимодействия (сцепления) частиц nU_a . Соответственно определению вязких напряжений (11.13), структурная составляющая сопротивления дисперсной системы ее стационарному сдвиговому деформированию будет:

$$\tau = (4/3)nU_a \quad (11.44)$$

Таким образом, при тиксотропном (гидродинамическом) равновесии структурная часть сопротивления цепочечной структуры не зависит от скорости сдвига и, следовательно, представляет собой предельное напряжение сдвига τ_s [4]. С точностью до несущественного числового множителя оно равно объемной плотности энергии взаимодействия частиц:

$$\tau_s \approx nU_a \quad (11.45)$$

Неизменность вклада структуры в сопротивление сдвиговому деформированию при разрушении структуры в потоке обусловлена тем, что прочность фрагментов структуры (цепочек), на которые она разрушается по мере интенсификации течения, не зависит от размера фрагментов и равна прочности сцепления соседних частиц цепи.

В режиме течения без разрушения структуры (далее – в режиме ползучести) $v = h/r$ и, согласно (11.42), $Q = nbh^2\gamma'^2/6$. В таком случае структурная часть напряжения сдвига

$$\tau = (nbh^2/6)\gamma' \quad (11.46)$$

пропорциональна скорости сдвига, а структурная часть вязкости

$$\eta_{\max} = nbh^2/6 \quad (11.47)$$

максимальна и не зависит от скорости течения.

При полном разрушении структуры $v = 1$, $Q = 0$, структурное сопротивление деформированию отсутствует. При этом, как и при всех других режимах течения, следует учесть эйнштейнову составляющую вязкости (11.26) дисперсной системы и ее вклад в общее напряжение сдвига. В последнем случае она является единственной. В режиме ползучести ею можно пренебречь по сравнению со структурной составляющей (11.47), а в состоянии тиксотропного равновесия она дает аддитивный и пропорциональный скорости сдвига вклад в общее сопротивление сдвигу τ . Таким образом, в зависимости от диапазона действующих в дисперсной системе напряжений, уравнение структурного состояния (11.39) и диссипативных потерь энергии деформирования (11.42) приводят к разным реологическим уравнениям:

$$\tau = \tau_s + \eta^*\gamma' \quad \text{при} \quad \tau_m \geq \tau \geq \tau_s \quad (11.48)$$

$$\tau = \eta_{\max}\gamma' \quad \text{при} \quad \tau \leq \tau_s$$

$$\tau = \eta^*\gamma' \quad \text{при} \quad \tau \geq \tau_m$$

где $\tau_s \approx nU_a$, $\eta^* = \eta_0(1 + \alpha\theta)$, $\eta_{\max} = nbh^2/6$, $\tau_m = \tau_s + \eta^*\gamma'_m$, $\gamma'_m > F_d/br_o$.

Реологическое уравнение цепочечной структуры (11.48) записано в форме уравнения Шведова-Бингама (11.11), раскрывая тем самым физическую природу предельного напряжения сдвига τ_s , механизм тиксотропного поведения, границы применимости уравнения Шведова-Бингама, и связь реологических

констант с составом дисперсной системы. Наиболее поучительные результаты, которые дает цепочечная модель тиксотропной системы:

1. Для возникновения предельного напряжения сдвига τ_s , как параметра уравнения (11.48) или (11.11), совсем не обязательно наличие сплошной структуры и статической прочности на сдвиг. Оно, как параметр реологического уравнения и как физико-механическая характеристика системы, существует и тогда, когда структура представляет собой отдельные, не связанные между собой фрагменты, в том числе, когда сплошная структура переходит во фрагментарную по мере ее разрушения при деформировании.

2. Максимальная вязкость не является характеристикой дисперсной системы. В большей мере это характеристика прибора (размера канала h), на котором производится измерение вязкости. От прочности межчастичных контактов зависит не величина максимальной вязкости, а максимум скорости деформации или напряжения, до которого вязкость остается максимальной.

11.10 Тиксотропная структура и ее прочность

Сплошная трехмерная пространственная коагуляционная сетка может быть представлена как результат наложения цепей ограниченной длины $l=r\nu$, ориентированных вдоль трех осей декартовых координат. Взаимно перпендикулярные фрагменты сетки имеют общие – узловые частицы в точках их пересечения. Формула Ребиндера-Щукина связывает число частиц ν в цепочках между узловыми точкам такой структуры с объемной долей ϑ дисперсной фазы во взвеси:

$$6 \vartheta \nu^3 / \pi - 3 \nu + 2 = 0 \quad (11.49)$$

Число цепочек, пересекающих единичную площадку, равно по этой модели l^{-2} , что позволяет вычислить предельное напряжение сдвига структуры $\tau_s = F_a / l^2$ или

$$\tau_s = \tau_m \nu^{-2} \quad (11.50)$$

где $\tau_m \sim F_a / r^2$ - удельная - на единицу площади поперечного сечения частиц сила их сцепления, т.е. предельное напряжение сдвига при плотной упаковке частиц и той же прочности единичного контакта F_a . В рыхлой структуре ($\nu > 2$) при умеренно малой концентрации \mathcal{G} можно пренебречь двойкой в формуле (11.49), тогда $\nu \approx (1 / \mathcal{G})^{-2}$ и $\tau_s = \tau_m \mathcal{G}$. Влияние интенсивности течения на состояние структуры в модели Ребиндера-Щукина не рассматривается.

Более универсальна фрактальная модель коагуляционной структуры. В ее основе лежит понятие о фрактальной размерности d флокул коагулята. Ее смысл и численное значение определяется формулой

$$\nu = (l/r)^d \quad (11.51)$$

где ν - число частиц во флокуле, l - ее размер, r - расстояние между центрами соседних, связанным между собой частиц. В суспензии это практически диаметр частиц. В этой модели структурирование является конечным результатом процесса коагуляции (см. гл. 9. Кинетика коагуляции и структурирование дисперсных систем). Детальное описание процесса структурирования основано на решении уравнений кинетики коагуляции Смолуховского для полидисперсной взвеси, которое возможно только численными методами. Упрощенный вариант теории оперирует средним размером l флокул коагулята, характеризующим состояние взвеси в произвольный момент времени t от начала процесса коагуляции. По Смолуховскому среднее число ν первичных частиц в одной флокуле в момент времени t

$$\nu = 1 + t/t^* \quad (11.52)$$

где $t^* = 3\eta/8k_B T n_0$ - время половинной коагуляции, n_0 - начальная концентрация частиц. В соответствии с (11.51), средний размер (диаметр) флокул $l = r\nu^{-d}$, а ее объем $v = (\pi/6)r^3\nu^{3/d}$. Число таких флокул в единице объема равно n_0/ν , так что их общая объемная доля $\mathcal{G} = \nu n_0/\nu$ во взвеси будет $(\pi/6)r^3 n_0 \nu^{(3-d)/d}$ или

$$\mathcal{G}_c = \mathcal{G}_v^{(3-d)/d} \quad (11.53)$$

так как $(\pi/6)r^3$ это объем одной частицы, а $(\pi/6)r^3 n_0$ - объемная доля дисперсной фазы в дисперсной системе.

Кинетическая теория коагуляции Смолуховского не предусматривает каких-либо ограничений времени, в пределах которого сохраняется применимость уравнения (11.52), а, следовательно, и (11.53). Между тем такие ограничения существуют. В частности, со временем величина v может стать настолько большой, что расчетная объемная доля флоккул во взвеси \mathcal{G}_c превысит физически допустимое значение равное единице. Следовательно, условие $\mathcal{G}_c = 1$ или

$$v_c = (1/\mathcal{G})^{d/(3-d)} \quad (11.54)$$

определяет критическую величину v равную v_c и, согласно уравнению (11.52), верхний предел времени $t_c = (v_c - 1)t^*$ применимости уравнения кинетики коагуляции. Физическая причина ограничения – переход дисперсной системы в структурированное состояние, когда взаимное положение всех частиц зафиксировано и они не могут более участвовать в коагуляционном процессе. Образование сплошной структурной сетки обусловлено в этом случае фиксацией взаимного положения флоккул и в силу их стесненного состояния (т.е. по типу ПКС) и коагуляционными связями между соседними флоккулами. Таким образом, формула (11.54) или $\mathcal{G}_c = 1$ является так же условием коагуляционного структурирования дисперсной системы. Следует иметь в виду, что при малой концентрации дисперсной фазы раньше может наступить расслоение дисперсной системы в силу ускоренного оседания флоккул при коагуляции.

С увеличением размера флоккулы уменьшается ее плотность, характеризуемая далее долей объема \mathcal{G}_i , занимаемого дисперсной фазы внутри флоккулы. Из условия сохранения количества дисперсного вещества в процессе коагуляции $\mathcal{G} = \mathcal{G}_c \mathcal{G}_i$ следует

$$\mathcal{G}_i = v^{(d-3)/d} \quad (11.55)$$

Максимально возможная величина фрактальной размерности d равна размерности пространства, в котором развивается коагуляционный процесс. Для процессов протекающих в объеме это 3, поэтому показатель степени в формуле для \mathcal{G}_i всегда отрицательный и тем больший по абсолютной величине, чем меньше фрактальность. Следовательно, чем меньше фрактальная размерность, тем сильнее уменьшается плотность флокул с увеличением их размера. Именно это имеется ввиду, когда констатируется, что фрактальность является характеристикой рыхлости структурной сетки: чем меньше фрактальность, тем более разреженная структурная сетка может быть образована из взаимосвязанных частиц. В предельном случае $d=3$ показатель степени равен нулю, плотность и прочность максимальны и не зависят от размера флокул. Размерность пространства присутствует в приведенных выше формулах в виде числа 3 в показателе степени.

Рассмотренная ранее простая цепочечная структура является одномерной. Размерность пространства и фрактальность при этом совпадают и равны 1, так что плотность (в данном случае это число частиц на единицу длины) и прочность так же не зависят от размера цепей.

Для процессов развивающихся на поверхности размерность пространства равна 2 и величина фрактальной размерности может находиться в интервале от 1 до 2. Она характеризует структуру адсорбционных слоев, пленок конденсата, электрохимических покрытий на разных этапах их формирования.

Можно полагать, что прочность коагуляционной структуры τ_s равна, как и в модели Ребиндера-Шукина, произведению прочности единичного контакта F_a на число частиц n_s , тела которых пересекаются произвольной плоскостью с единичной площадью. Это ведет к тому, что утрачивается зависимость прочности от плотности флокул \mathcal{G}_i , поскольку величина $n_s = n_o^{2/3}$ не зависит от фрактальной размерности флокул. Фрактальной модели в большей мере соответствует представление о прочности структуры, как удельной прочности сцепления флокул между собой F_a/l_c^2 через единичный контакт периферийных частиц соседних флокул в структуре типа ПКС. Здесь $l_c = r \nu_c^{1/d}$ - размер флокул при критическом числе частиц во флокуле $\nu_c = (1/\mathcal{G})^{d/(3-d)}$ и тогда

$$\tau_s = \tau_m g^{2/(3-d)} \quad (11.56)$$

и

$$\tau_m \approx 3 F_a / r^2 \quad (11.57)$$

Здесь F_a - прочность сцепления двух частиц (минимум силовой функции их взаимодействия), r - расстояние между частицами, предшествующее разрушению связи между ними, т.е. координата минимума силовой функции. Практически $r = 2a$ для суспензий. Формула (11.56) лучше согласуется с экспериментальными данными в части зависимости прочности от концентрации дисперсной фазы, а при $d=1$ дает результат, соответствующий модели Ребиндера-Щукина. Самым слабым местом фрактальной структуры являются контакты между периферийными частицами флокул, поскольку именно они связывают между собой сравнительно прочные флокулы в сплошную сетку. По этой причине при минимальном напряжении, способном разрушить структуру, разрушение происходит на флокулы, размер которых равен критическому размеру l_c .

11.11 Уравнение состояния и уравнение реологии тиксотропных систем

Закон, описывающий зависимость вязкости тиксотропной системы от напряжения сдвига вытекает из двух положений. Первое – при течении дисперсной системы происходит разрушение сплошной структуры на отдельные фрагменты (флокулы), размер которых уменьшается с ростом интенсивности течения. Оно основано на том, что мелкие флокулы имеют большую плотность ϑ_i , а, следовательно, и прочность. Второе - флокулы, на которые структура разрушается в потоке, в гидродинамическом отношении эквивалентны сплошным частицам того же размера. Это подтверждено расчетами глубины проникновения тангенциального потока жидкости внутрь пористого слоя. По порядку величины она равна размеру частиц, из которых состоит пористый слой. Это и дает право рассматривать флокулы, как сплошные тела, и вычислять вязкость их взвеси по тем же формулам, что вязкость взвеси монолитных частиц, т.е. по формуле Эйнштейна (11.26), Бринкмена (11.28) или другим (11.29), подставляя в них объемную долю флокул ϑ вместо объемной доли дисперсной

фазы \mathcal{Q} . Принципиальное отличие получающихся при этом формул от их прародителей в том, что в них концентрация наполнителя (частиц или флокул) не является константой уравнения, а функцией напряжения τ .

Флокулы, как и сплошная структура, имеют ограниченную прочность τ_1 так, что каждому напряжению сдвига τ соответствует определенный – гидродинамически (тиксотропно) равновесный размер флокул (равновесное число частиц во флокуле). Соотношения между равновесным числом частиц во флокуле v_e , объемной долей флокул во взвеси (11.53) и объемной долей дисперсной фазы внутри флокулы (11.55) сохраняют силу и тогда, когда размер флокул определяется не кинетикой их роста, а гидродинамическими условиями. Следовательно, при увеличении напряжения сдвига и соответствующем уменьшении размера флокул уменьшается и их объемная доля во взвеси, а с нею и вязкость флокулированной взвеси. Поскольку диапазон изменения объемной доли наполнителя простирается при этом от 1 до \mathcal{Q} , то для описания зависимости вязкости от напряжения сдвига следует использовать только формулу, корректно отображающую зависимость вязкости от концентрации наполнителя и при $\mathcal{Q}_e=1$. Из числа известных таковой является формула Бринкмена (11.29). Таким образом, вязкость взвеси флокул будет:

$$\eta = \eta_0 / (1 - \mathcal{Q}_e)^\alpha, \text{ где } \mathcal{Q}_e = \mathcal{Q} v_e^{(3-d)/d} \quad (11.58)$$

Равновесная величина v_e определяется условием равенства прочности флокулы τ_1 величине напряжения создаваемого во флокуле обтекающим ее потоком вязкой жидкости. Полагая, что напряжение во флокуле равно действующему в дисперсной системе напряжению сдвига τ , можно в общем виде записать уравнение структурного состояния тиксотропной системы: $\tau_1 = \tau$, которое в данном случае определяет гидродинамически (тиксотропно) равновесное число частиц v_e во флокуле. Для конкретизации уравнения необходимо выразить прочность флокул через их размер.

Прочность флокулы, как фрагмента структурной сетки, описывается той же формулой (11.56), что и прочность сплошной структуры, но вместо

концентрации дисперсной фазы \mathcal{G} в дисперсной системе нужно подставить ее концентрацию \mathcal{G}_i внутри флокулы т.е.

$$\tau_i = \tau_m \mathcal{G}_i^{2/(3-d)} \quad (11.59)$$

Отсюда $\mathcal{G}_i = (\tau / \tau_m)^{(3-d)/2}$ при равновесном размере флокул. Замена величины \mathcal{G}_i отношением $\mathcal{G} / \mathcal{G}_e$ (на основе уравнения материального баланса $\mathcal{G} = \mathcal{G}_e \mathcal{G}_i$) дает уравнение структурного состояния тиксотропной системы в форме зависимости гидродинамически равновесной объемной доли флокул от напряжения сдвига:

$$\mathcal{G}_e = \mathcal{G} (\tau_m / \tau)^{(3-d)/2} \quad (11.60)$$

Оно вместе с формулами (11.58) и законом внутреннего трения Ньютона $\tau = \eta \gamma'$ решает задачу нахождения закона течения тиксотропной системы – зависимости вязкости и скорости сдвига от напряжения. Для сопоставления с экспериментом удобнее использовать предельное напряжение сдвига τ_s вместо τ_m , поскольку τ_s можно достаточно просто измерить. Замена $\tau_m = \tau_s \mathcal{G}^{-2/(3-d)}$ в уравнении (11.60) с помощью формулы (11.56) дает другую форму уравнения структурного состояния коагуляционной структуры:

$$\mathcal{G}_e = (\tau_s / \tau)^{(3-d)/2} \quad (11.61)$$

Вместе с формулой $\eta = \eta_0 / (1 - \mathcal{G}_e)^\alpha$ (11.58) оно образует уравнение реологии тиксотропной системы [5] – зависимость ее вязкости от напряжения, а вместе с законом внутреннего трения - зависимость скорости деформации от напряжения. Из (11.60) следует, что при $\tau = \tau_m$ $\mathcal{G}_e = \mathcal{G}$, т.е. объемная доля флокул становится равной объемной доле дисперсной фазы. Это означает что флокулы разрушены до единичных частиц. При $\tau > \tau_m$ структура остается полностью разрушенной, объемная доля взвешенной в среде дисперсной фазы - постоянной и равной \mathcal{G} , а вязкость минимальной и не зависящей от напряжения τ . При $\tau \leq \tau_s$ $\mathcal{G}_e = 1$,

вязкость бесконечно велика и течение отсутствует. Вид полной реологической кривой, соответствующий этой модели, показан на рисунке 11.16. Известно так же, что течение возможно и без разрушения структуры. Это явление представляет практический интерес при течении в тонких капиллярах и щелях (в подшипниках скольжения, при шлифовании и полировании абразивными суспензиями и т.д.). Анализ этого явления требует учета особенностей структурирования и течения в тонких каналах.

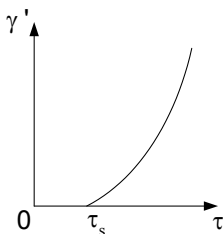


Рис. 11.16

11.12 Течение в тонких каналах

Для образования сплошной коагуляционной структуры в неограниченном пространстве размер флоккул должен увеличиться за счет коагуляции до критической величины $l_c = r v_c^{1/d}$, где $v_c = (1/\mathcal{G})^{d/(3-d)}$ – критическое число частиц во флоккуле, так что $l_c = r(1/\mathcal{G})^{1/(3-d)}$. При таком размере флоккулы заполняют все пространство, т.е. доля занятого ими объема \mathcal{G} достигает 1 (11.54). В тонкой щели коагуляция и рост размера флоккул прекращается, когда он сравняется с толщиной щели h , поскольку флоккулы будут зажаты стенками щели и утратят подвижность. В результате вместо сплошной структуры в тонкой щели образуется фрагментарная структура: совокупность отдельных фрагментов (флоккул), не достигших критического размера l_c , и зажатых стенками щели (рис 11. 17). Условие нарушения сплошности структуры $h/l_c < 1$ при подстановке в него формулы для l_c принимает вид $h/r < (1/\mathcal{G})^{1/(3-d)}$ или

$$\mathcal{G} < (r/h)^{3-d} \quad (11.62)$$

Число частиц в каждой флоккуле, согласно (11.51) и (11.53), будет при этом $v_c = (h/r)^{-d}$, а объемная доля флоккул $\mathcal{G}_c = \mathcal{G}_c^{(3-d)/d} = \mathcal{G} (h/r)^{3-d}$. При течении она остается неизменной и равной

$$\mathcal{G}_c = \mathcal{G} (h/r)^{3-d} \quad \text{при} \quad \mathcal{G} < (r/h)^{3-d} \quad (11.63)$$

до тех пор, пока напряжение во флоккуле, равное напряжению сдвига τ , будет меньше прочности флоккул (11.59) $\tau_i = \tau_m \mathcal{G}_i^{2/(3-d)}$. Подстановка сюда $\mathcal{G}_i = \mathcal{G} / \mathcal{G}_c$ и замена \mathcal{G}_c помощью формулы (11.63) дает:

$$\tau_i = \tau_m (r/h)^2 \quad (11.64)$$

Если флоккулы не прилипают к стенкам канала (их адгезия равна нулю), то реологический эффект от присутствия разрозненных флоккул в тонком слое такой же как и в неограниченном пространстве, т.е. сводится к увеличению вязкости согласно формуле (11.28) или даже (11.26).

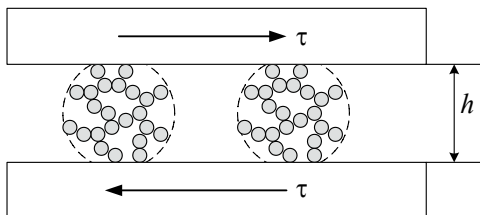


Рис. 11.17

Предельное напряжение сдвига в таком случае отсутствует, вязкость остается неизменной вплоть до $\tau \leq \tau_i$, так что в этом диапазоне напряжений взвесь ведет себя как ньютоновская жидкость с вязкостью, увеличенной соответственно объемной доле флоккул \mathcal{G}_c . При $\tau > \tau_i$ размер и объемная доля флоккул начинают уменьшаться с ростом напряжения, что следует рассматривать как разрушение

фрагментарной структуры, поэтому вступают в силу уравнения реологии (11.58), (11.61) тиксотропно равновесного состояния системы с параметром τ_s (11.56), определяющим характер зависимости вязкости и скорости сдвига от напряжения в этом состоянии. По отношению к фрагментарной структуре этот параметр является динамическим предельным напряжением сдвига τ_c . Фрагментарность возможна при ограниченной концентрации (11.62) дисперсной фазы, поэтому и динамическое предельное напряжение сдвига (11.56) такой структуры ограничено величиной

$$\tau_c = \tau_m (r/h)^2 \quad (11.65)$$

При наличии достаточно сильной адгезии частиц к стенкам щели у фрагментарной структуры возникает статическое предельное напряжение сдвига τ_h . Оно зависит, в том числе, от площади сечения флоккул в плоскости действия сдвиговых напряжений. Если принять, что площадь сечения флоккулы имеет величину порядка h^2 , то $\tau_h = h^2 \tau_i n_s$, где $n_s = nh$ - число флоккул на единицу сечения и $n = g/h^3$ - концентрация флоккул в щели. Вместе с (11.63) и (11.64) это приводит к формуле

$$\tau_h = g \tau_m (r/h)^{d-1} \quad (11.66)$$

которая имеет силу только при $g < (r/h)^{3-d}$ (11.62) и, следовательно, статическое напряжение сдвига не может превышать величины $\tau_m (r/h)^2$, т.е. всегда

$$\tau_h \leq \tau_m (r/h)^2 \quad (11.67)$$

Это означает, что течение в режиме заданного напряжения будет устойчивым – чем больше напряжение, тем больше скорость течения. Однако устойчивость может нарушаться, если деформирования происходит в режиме заданной скорости деформации. Обычно он реализуется в приборах ротационного типа путем задания определенной скорости вращения ротора. Неустойчивость течения проявляется в виде разброса показаний прибора (вязкости или момента сил сопротивления) или в виде шума. Формальная

причина неустойчивости - наличие участка отрицательной дифференциальной вязкостью $d\tau/d\dot{\gamma}'$ на зависимости скорости сдвига от напряжения. Физическая причина в том, что с момента начала деформирования структуры при сколь угодно малой скорости во флокулах нарастают упругие напряжения, которые разрушают флокулы при достижении напряжения, большего их прочности. После этого напряжения во флокулах становятся пропорциональными скорости сдвига и могут оказаться недостаточными для поддержания их разрушенного состояния. Флокулы начнут укрупняться за счет коагуляции, что ведет к тромбированию зазора вискозиметра, появлению упругой составляющей напряжения и повторению сценария развития процесса деформирования. Течение становится неустойчивым, прерывистым. Такой режим не характерен для коллоидных растворов, так как отношение r/h очень мало, поэтому возникновение фрагментарной структуры в щели соответствует настолько малым концентрациям дисперсной фазы, что ее присутствие практически не влияет на вязкость раствора. В суспензиях размер частиц и реальные величины зазоров между движущимися деталями механизмов сопоставимы по величине, так что условие (11.62) вполне выполнимо.

11.13 Уплотнение структурированной суспензии

В концентрированных суспензиях можно пренебречь временем структурирования и перераспределением концентрации дисперсной фазы за это время и рассматривать только более медленный процесс сжатия однородного по высоте структурированного столба взвеси под действием силы собственного веса. Предыстория взвеси при этом не имеет значения. Определяющими параметром является распределение плотности дисперсной фазы ϑ по высоте и удельная прочность связи частиц в структуре.

Движение слоя взвеси толщиной dh в цилиндрическом сосуде радиусом R возникает под действием силы его веса $\pi R^2 \Delta \rho g \vartheta dh$, и тормозится разностью давлений dP на нижнюю и верхнюю стороны слоя, силой трения слоя о стенки сосуда $2\pi R \tau_s dh$ и силой вязкого сопротивления жидкой фазы $bu_s(\vartheta/v)dh$. Баланс этих сил определяет стоксову скорость движения слоя u_s относительно жидкой фазы:

$$\Delta \rho g \partial dh + d\tau_s - 2\tau_s dh/R - bu_s(\partial/v)dh = 0 \quad (11.68)$$

Здесь все силы отнесены к единице площади слоя и учтено, что концентрация частиц, а, следовательно, давление P и прочность структуры τ_s растут с уменьшением высоты h , так что $d\tau_s < 0$. Поскольку слой взвеси не может давить на соседний слой с силой больше его прочности, то принято, что $dP = d\tau_s$ и прочность на сжатие равна прочности на сдвиг τ_s , где $\tau_s = \tau_m \vartheta^x$, $x = 2/(3-d)$ (11.56), v – объем одной частицы.

В опыте наблюдаемой величиной является скорость движения $u_c = u_s(1 - \partial)$ дисперсной фазы относительно стенок сосуда, которая отличается от стоксовой скорости u_s из-за встречного течения жидкой фазы со скоростью $u_f = \partial u_c$ (8.23), вытесняемой вверх оседающей дисперсной фазой. После соответствующих замен в уравнении (11.68) оно принимает следующий вид:

$$u_c = \frac{v}{b}(1 - \vartheta) \left[\Delta \rho g - \frac{2\tau_m}{R} \vartheta^{x-1} + x\tau_m \vartheta^{x-2} \frac{d\vartheta}{dh} \right]$$

Комбинация величин $\Delta \rho g v/b$ это стоксова скорость оседания частицы u_s , так что этому уравнению можно придать более наглядную форму:

$$u_c = u_s (1 - \vartheta) \left[1 - \frac{\tau_m}{\Delta \rho g R} (2\vartheta^{x-1} + xR\vartheta^{x-2} d\vartheta/dh) \right] \quad (11.69)$$

Отрицательное слагаемое в квадратных скобках отражает влияние структурного сопротивления сжатию слоя взвеси под действием силы тяжести. Из равенства нулю выражения в квадратных скобках следует уравнение равновесного распределения дисперсной фазы по высоте:

$$\frac{\Delta \rho g R}{\tau_m} - 2\vartheta^{x-1} - xR\vartheta^{x-2} \frac{d\vartheta}{dh} = 0 \quad (11.70)$$

Последнее интегрируется после разделения переменных и дает:

$$\frac{2(1-x)h}{xR} = \ln \frac{\Delta \rho g R / \tau_m - 2\vartheta^{x-1}}{\Delta \rho g R / \tau_m - 2\vartheta_0^{x-1}}$$

Отсюда видно, что перераспределение дисперсной фазы по высоте, при котором ее начальная концентрация ϑ_0 на данной высоте h изменяется до равновесной, возможно, если $\Delta \rho g R / \tau_m > 2\vartheta^{x-1}$. В противном случае прочность структуры велика и она не сжимается под действием силы веса дисперсной фазы при данной ее концентрации ϑ . Для расчетов распределения дисперсной фазы по высоте сосуда более удобна экспоненциальная форма этого выражения:

$$\Delta \rho g R / \tau_m - 2\vartheta^{x-1} = (\Delta \rho g R / \tau_m - 2\vartheta_0^{x-1}) \exp \left[\frac{2(1-x)h}{xR} \right] \quad (11.71)$$

Значение параметра $\Delta \rho g R / \tau_m$ должно выбираться исходя из условия

$$\Delta \rho g R / \tau_m - 2\vartheta_0^{x-1} > 0 \quad (11.72)$$

которое, как было замечено выше, означает, что прочность структуры $\tau_m \vartheta_0^x$ не должна превышать некоторого характеристического уровня гравитационных напряжений $\Delta \rho g R / 2$ в структурной сетке. В ином случае гравитационные напряжения не могут вызвать уплотнения структуры.

11.14 Элементы реометрии

Реологический эксперимент является важным источником сведений о константах уравнений, структуре, взаимодействии частиц и состоянии их поверхности. Вычисление характеристик дисперсной системы из данных реологического эксперимента, как и решение обратной задачи - расчета параметров течения системы на основе данных о поверхностных свойствах частиц, требует знания наиболее распространенных методов проведения реологического опыта, расчетных соотношений и их возможностей. Во всех случаях исследуемый состав помещается в зазор некоторой ширины h между неподвижной и движущейся поверхностью (рис. 11.18), где и подвергается сдвиговому деформированию. Скорость деформации сдвига $\gamma' = u/h$, а напряжение $\tau = F/A$, где F - сила

сопротивления среды, условно показанная на рисунке пружиной, и A - площадь сечения исследуемого материала в плоскости сдвиговой деформации. Конструкции реальных приборов существенно усложняют вычисление скорости сдвига и напряжения по доступным измерениям скоростей u взаимного перемещения элементов прибора и измеряемым силам сопротивления F этому перемещению.

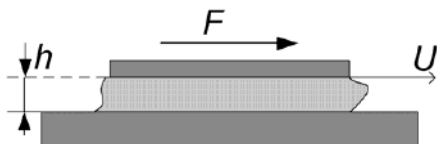


Рис. 11.18 Схема измерения вязкости

Наиболее простые соотношения между измеряемыми в опыте и вычисляемыми величинами присущи приборам ротационного типа - ротационным вискозиметрам. В них испытуемый материал находится в тонком зазоре между ротором и стенкой неподвижного стакана (рис. 11.19), и поэтому подвергается практически однородному деформированию однородным же напряжением сдвига τ , т.е. γ' и τ не зависят от пространственных координат.

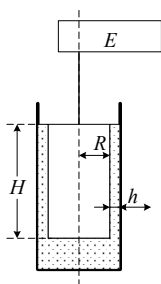


Рис. 11.19 Ротационный вискозиметр. E – узел привода и измерения.

Измеряемыми величинами в таких приборах являются крутящий момент N и скорость вращения ротора Ω , а расчетными – напряжение τ и скорость сдвига γ' . Если зазор h между ротором и статором много меньше радиуса ротора R , то

$$\gamma' = 2\pi R\Omega \quad , \quad \tau = N/2\pi R^2 H \quad (11.73)$$

где H - глубина погружения ротора в суспензию.

Недостатком такого прибора является неоднозначность вклада в результаты измерения той части вещества, которая находится в зазоре между дном стакана и торцом ротора. Этот недостаток отсутствует в приборе с колоколообразным ротором (или статором), где исследуемая дисперсная система находится в двух кольцевых зазорах одинаковой толщины h (рис. 11.26). В этом случае при тех же условиях напряжение в препарате в два раза меньше:

$$\tau = N/4\pi R^2 H \quad (7.74)$$

так как измеренное сопротивление деформированию N распределено между двумя одинаковыми по толщине и площади слоями суспензии. В некоторых конструкциях приборов узлы привода и измерения разделены - вращается стакан, а передаваемое через суспензию усилие измеряется на погруженном в нее роторе. Распространены приборы, в которых неопределенный вклад торца сплошного ротора устраняется за счет глубокой выемки в торце ротора. Прибор должен заполняться исследуемым составом так, что бы выемка была заполнена воздухом. Это удастся, если текучесть состава достаточна для выравнивания его свободной поверхности под действием силы тяжести.

В ротационных приборах при высоких скоростях вращения ротора развиваются значительные центробежные силы, которые могут вызвать радиальную циркуляцию суспензии, что нарушает условие однородности деформации и искажает результаты.

Неопределенность вклада донной части ротационного прибора со сплошным цилиндром можно устранить, придав торцу коническую форму (рис. 11.20). Зазор между торцом и дном стакана, как и окружная скорость вращения увеличиваются пропорционально расстоянию от оси вращения цилиндра или стакана, поэтому скорость сдвига, а, следовательно, и напряжение сдвига в коническом торцевом зазоре постоянны:

$$\gamma' = 2\pi\Omega R/h, \quad \tau = 3N/16\pi R^3 \quad (7.75)$$

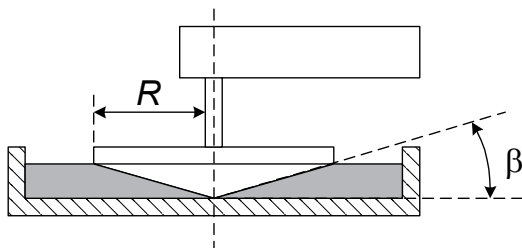


Рис. 11.20 Вискозиметр типа конус-пластина

независимо от угла конусности торца β . На практике при такой форме торца исследуемый препарат находится только в этом торцевом зазоре, цилиндрические части прибора не используются и отсутствуют, прибор называется "вискозиметр типа конус-пластина".

В ряде случаев основной интерес представляет только величина предельного напряжения сдвига τ_s . Для его измерения используются простые, легко изготавливаемые из подручных деталей приборы Ребиндера - Вейлера (рис. 11.21). Например, это может быть рифленая пластина 3 произвольной формы и размера, помещенная в сосуд 1 с исследуемой суспензией 2.

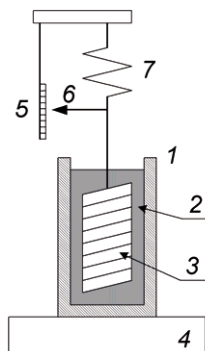


Рис. 11. 21 Прибор Ребиндера-Вейлера

Сосуд произвольной формы и объема установлен на подъемном столике 4, а рифленая пластина, подвешена на пружине 7. Пластичная суспензия удерживает пластину с усилием $F=2A\tau_s$, где A – площадь одной стороны пластины, При

медленном опускании столика пружина растягивается на некоторую величину Δl . Когда сила ее натяжения $G\Delta l$ превысит силу сцепления пластины с суспензией F , растяжение пружины прекратится, так как пластина начнет медленно извлекаться из суспензии. Измерение сводится, следовательно, к определению максимального удлинения пружины Δl . Тогда

$$\tau_s = G\Delta l / 2A \quad (11.76)$$

где G - упругость пружины. Для измерения Δl прибор снабжен шкалой 5 и стрелкой 6.

Этот метод измерения τ_s основан на предположении, что при малой скорости деформации измеряемая величина τ соответствует участку пластичного течения на реологической кривой, например точкам 1 или 2 (рис. 11.22). Чтобы в этом убедиться, следует провести измерения, по крайней мере, при двух различных скоростях деформации (опускания столика), например, отличающихся в два раза. Если при этом различие результатов измерения τ_1 и τ_2 незначительно, то наименьший из них можно принять, как предельное напряжение сдвига τ_s . Если различие между ними велико, то это будет означать, что деформирование суспензии отвечает участку ползучести реологической кривой, например точкам 3 и 4, которые далеко отстоят от τ_s .

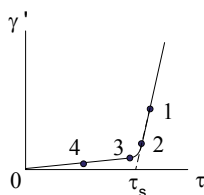


Рис. 11.22 К методике определения предельного напряжения сдвига.

В этом случае рекомендуется увеличивать скорость деформации до величины, при которой τ почти не зависит от скорости опускания столика.

Резко неоднородная деформация создается в шариковых вискозиметрах (рис. 11.23). Шарик 1 радиусом R , укрепленный на штоке 2, вдавливается с заданной силой F в суспензию 3, помещенную в цилиндрический сосуд 4, со строго постоянным по высоте внутренним радиусом, большим, чем радиус шарика на некоторую величину h . Условная скорость деформации γ' вычисляется, как величина пропорциональная отношению X/t числа делений X шкалы 5, ко времени

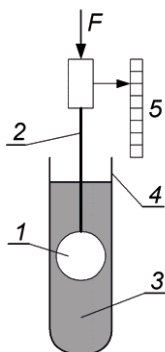


Рис. 11.23 Шариковый вискозиметр

t его прохождения. Условное напряжение сдвига τ это величина порядка Fh/R^3 . Абсолютные величины могут быть получены на этом приборе его калибровкой – определением числовых коэффициентов k_1 и k_2 в формулах

$$\gamma' = k_1 X/t, \quad \tau = k_2 Fh/R^3 \quad (11.77)$$

по жидкостям с известными реологическими свойствами. Все шариковые вискозиметры пригодны для систем, в которых шарик не приводит к спрессовыванию взвеси в нижней части пробирки.

Непостоянство скорости деформации во времени и объеме образца характерно для так называемых пенетрометров. В этом приборе в пластичный материал вдавливается с силой F вершина конуса. По глубине вдавливания h вычисляется предельное напряжение сдвига:

$$\tau = k_3 F/h^2$$

(11.78)

где k_3 – эмпирическая константа прибора. Пенетрометр является, по существу, разновидностью прибора для определения твердости материала по вдавливанию в него призмы или шарика.

Капиллярный вискозиметр (рис. 11.24), так же как пенетрометр, шариковый прибор и прибор Ребиндера - Вейлера, отличается существенной неоднородностью скорости деформации. Однако эта неоднородность вполне определенная, т. е. распределение скоростей в капилляре известно. Прибор позволяет изменять скорость деформации в широких пределах, отличается простотой изготовления и самого процесса измерения, поэтому он является одним из самых распространенных.

Обычно вискозиметр представляет собой два резервуара: 1 - верхний и 2 - нижний, соединенные цилиндрическим капилляром с известным радиусом R порядка 1 мм и длиной L около 10 см. Объем верхнего резервуара около 1 см³.

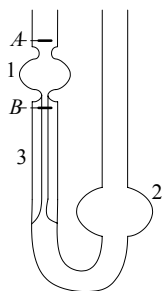


Рис. 11.24 Капиллярный вискозиметр

Измерение сводится к регистрации времени t истечения известного объема V исследуемой жидкости из резервуара 1 от метки A до метки B . Скорость течения регулируется разностью давлений между резервуарами 1 и 2. Для этого их один из них соединяется с маностатом, в котором создается определенное давление (или разрежение) газа (воздуха) P_m . При исследовании заведомо ньютоновской жидкости можно ограничиться измерением времени истечения только при

давлении P_{Γ} , которое создается самим столбом исследуемой жидкости: $P_{\Gamma} = \rho g H$, где ρ - ее плотность, g - ускорение силы тяжести, H - средняя разность уровней раствора в резервуарах 1 и 2. В общем случае суммарное давление $P = P_{\text{м}} + P_{\Gamma}$:

$$P = P_{\text{м}} + \rho g H \quad (11.79)$$

Основным элементом вискозиметра является капилляр 3. Профиль скоростей течения ньютоновской жидкости в капилляре представляет собой квадратичную параболу, а у бингамовской жидкости (идеально пластичной) - усеченную параболу (рис. 11.25, пунктирная линия). В соответствии с этим объемная

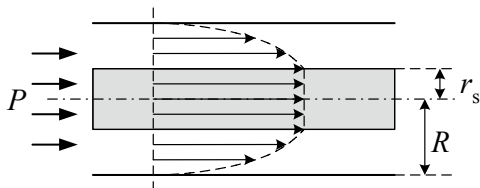


Рис. 11.25 Профиль скоростей течения пластичной жидкости в капилляре

скорость течения $v = V/t$ в случае ньютоновской жидкости определяется формулой Пуазейля

$$v = \frac{\pi R^4 P}{8 \eta L} \quad (11.80)$$

а для бингамовской жидкости - формулой Букингема:

$$v = \frac{\pi R^4 P}{8 \eta^* L} \left(1 - \frac{8}{3} \lambda + \frac{16}{3} \lambda^4 \right) \quad (11.81)$$

где $\lambda = \tau_s L / PR$, причем $v > 0$ только при $\lambda < 0,5$. Напряжение сдвига на коаксиальных цилиндрических поверхностях $\tau = \pi^2 P / 2 \pi r L = r P / 2 L$ растет пропорционально радиусу цилиндрической поверхности. В результате течение

возникает в периферийных слоях суспензии, где это напряжение превышает предельное напряжение сдвига τ_s . В центральной части суспензии структура не подвергается разрушению и она движется как твердый недеформируемый стержень. Его радиус r_s определяется условием $r_s P/2L = \tau_s$. Следовательно, $r_s = 2L \tau_s / P$.

Капиллярные вискозиметры применяются при исследовании ньютоновских и слабоструктурированных неньютоновских растворов. В случае пластичной жидкости при достаточно большом давлении параметр $\lambda \ll 1$ и поэтому в формуле (11.81) можно пренебречь слагаемым $16\lambda/3$. В этом случае, учитывая, что $\lambda = \tau_s L / PR$:

$$v = \frac{\pi R^4}{8\eta^* L} \left(P - \frac{8\tau_s L}{3R} \right) \quad (11.82)$$

т. е. v линейно зависит от P . Отрезок P_c , отсекаемый экстраполяцией линейного участка зависимости $v = v(P)$ до $v=0$, т.е. до пересечения с осью давлений равен $8\tau_s L/3R$, откуда можно вычислить величину предельного напряжения сдвига τ_s . Но это кажущееся значение предельного напряжения τ_f :

$$\tau_f = 3R P_c / 8L \quad (11.83)$$

Истинное предельное напряжение сдвига τ_s определяется из условия $v=0$ по полной формуле (11.81), которое выполняется при некоторой величине P_s – статическом давлении начала течения. Ему соответствует $\lambda_s \equiv \tau_s L / P_s R = 1/2$, откуда

$$\tau_s = 2R P_s / L \quad (11.84)$$

В общем случае неизвестно, каким реологическим законом $\gamma' = f(\tau)$ описывается поведение материала при течении. В теории капиллярной вискозиметрии показано, что при произвольном реологическом законе из кривой течения $v = v(P)$ можно вычислить скорость деформации на стенке капилляра γ_r' по формуле Рабиновича - Вейссенберга:

$$\gamma'_r = 3 \gamma'_o + \tau_r (d\gamma'_o / d\tau_r) \quad (11.85)$$

где $\gamma'_o = v/\pi R^3$ - средняя скорость деформации при данной объемной скорости течения v , а $\tau_r = PR/2L$ - напряжение на стенке капилляра при данном давлении P . Величину $d\gamma'_o/d\tau_r$ можно найти графическим дифференцированием кривой течения $v=v(P)$, построенной в координатах $\gamma'_o=f(\tau_r)$. Зависимость $\gamma'_r=f(\tau_r)$, найденная по вычисленным указанным способом величинам γ'_r и τ_r , полностью эквивалентна зависимости $\gamma' = f(\tau)$, поскольку не имеет значения в каком именно месте деформируемой среды действует данное напряжение и возникает соответствующая ему скорость деформации.

Аналогичные возможности дает измерение скорости течения в плоских капиллярах толщиной h и шириной b :

$$\gamma'_h = 3 \gamma'_o + \tau_h (d\gamma'_o / d\tau_h) \quad (11.86)$$

со средней скоростью деформации $\gamma'_o = v/dh^2$ при объемной скорости течения v . Здесь $\tau_h = Ph/2L$ - напряжение на стенке плоского капилляра при данном давлении P . Переход от зависимости $v=v(P)$ к инвариантному по отношению к прибору закону $\gamma' = f(\tau)$ проводится, как и в предыдущем случае, заменой $\gamma' = \gamma'_h$ и $\tau = \tau_h$.

Электровискозиметры и магнитовискозиметры - приборы для измерения реологических параметров дисперсных систем в электрическом и магнитном поле должны удовлетворять следующим требованиям: однородность поля, действующего в рабочем зазоре прибора, однородная поляризация (электрическая или магнитная) по всему объему исследуемой системы, а не только в зоне измерения напряжения или скорости сдвига, известная ориентация направления внешнего поля и направления сдвига. Отсюда вытекает, что это должны быть приборы непроточного типа - ротационные или типа Ребиндера - Вейлера.

Электровискозиметр типа Ребиндера-Вейлера отличается от обычного прибора прямоугольной формой сосуда из диэлектрика, в котором параллельно рифленной пластине по обе стороны от нее параллельно размещены плоские

металлические электроды. Для обеспечения однородности поля их размеры должны быть заметно больше размеров пластины. Последняя должна быть изготовлена из металла.

Напряженность поля в суспензии $E = U/L$, где U - разность потенциалов электродов, а L - расстояние между ними.

Ротационный электровискосиметр отличается жесткими требованиями к соосности цилиндрических поверхностей вращающегося и неподвижного цилиндров и равномерности зазора между ними, так как реологический эффект структурирования пропорционален квадрату напряженности поля и неравномерность зазора может сильно повлиять на величину эффекта. Конструктивно он может быть выполнен так же как и обычные ротационные приборы с колоколообразным ротором. Однако более рациональна конструкция, состоящая из легкого цилиндрического стакана 1, закрепленного вверх дном на растяжках 3 и вращающегося сосуда 2 с глубокой кольцевой щелью (рис. 11.26). Для подачи разности потенциалов между стаканом и сосудом они должны быть электрически изолированы.

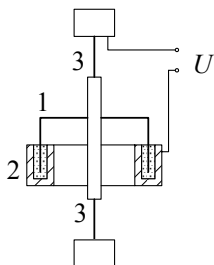


Рис. 11. 26 Ротационный электровискосиметр

Магнитовискосиметр типа Ребиндера-Вейлера отличается от электровискосиметра тем, что вместо электродов к сосуду с внешней стороны подводятся полюса электромагнита. Все детали прибора должны быть изготовлены из немагнитных материалов. Магнитовискосиметр ротационного типа (рис. 11.27) представляет собой вращающийся электромагнит 1 с кольцевым зазором между полюсами, в который

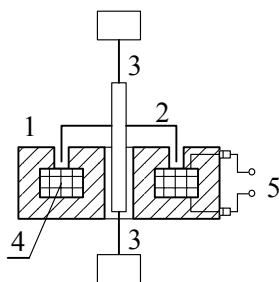


Рис. 11.27 Ротационный магнитовискосиметр

помещаются исследуемая суспензия и статор 2, подвешенный на растяжках 3. Магнитное поле создается пропусканием тока по обмотке 4 через токопроводящие щетки 5. Статор и растяжки изготовлены из немагнитных материалов, ротор - из мягкого железа. Момент силы трения, действующей в дисперсной системе на статор 2, измеряется по углу его закручивания.

Среди методов реологических исследований особое место занимает микрореологический метод. Особенность его в том, что он не требует каких-либо реологических приборов. Их заменяет небольшая добавка (0,5-5% от массы дисперсной фазы) магнитного порошка, например гексаферрита бария, в исследуемую дисперсную систему. Каждая частица такого порошка представляют собой микроскопический постоянный магнит (единичный домен) и действует как микровискосиметр. В магнитном поле эти частицы поворачиваются до совпадения их магнитного момента с направлением поля, что регистрируется по увеличению намагниченности исследуемой системы. Этому препятствует сопротивление структурированной среды, в которую внедрены магнитные частицы, поэтому намагничивание дисперсной системы возможно, если ориентирующий момент сил магнитного поля превысит момент сил сопротивления структурированной системы. Таким образом, чем больше предельное напряжение сдвига τ_s дисперсной системы, тем больше напряженность магнитного поля H , при которой наблюдается интенсивный рост намагниченности дисперсной системы, так что

$$\tau_s = (\mu_0 J_s / p) H \quad (11.87)$$

где J_s - намагненность насыщения используемого магнитного материала, p - фактор формы частиц (для сфер $p=6$), H - напряженности поля, при которой наблюдается наибольшее приращение намагненности J , т. е. максимум dJ/dH . В качестве магнитной примеси можно использовать порошок гексаферрита бария ($BaO6Fe_2O_3$) с размером частиц около 1 мкм. Его намагненность насыщения $J_s \approx 5 \cdot 10^5$ А/м, коэрцитивная сила H_c порядка 10^5 А/м. Последняя означает, что намагничивание только за счет поворота частиц в магнитном поле гарантировано, если его напряженность не больше коэрцитивной силы частиц. В противном случае намагничивание может произойти за счет вращения вектора намагненности внутри неподвижной частицы. По этой причине при использовании в качестве магнитной метки гексаферрита бария микрореологическим методом можно исследовать дисперсные системы с предельным напряжением сдвига порядка $\mu_0 J_s H_c$ и меньше, т.е. примерно до 10^3 Па. Следует так же иметь в виду, что между однодоменными частицами действует сильное магнитное притяжение, поэтому их равномерное распределение можно осуществить только в пластичной среде. Концентрация магнитной примеси должна быть минимальной, но соответствующей чувствительности аппаратуры для магнитных измерений. Микрореологический метод является единственным, позволяющим исследовать однородность структурно-механических свойств пластичных материалов. Чем однороднее материал по структуре, тем уже диапазон напряженностей поля, в пределах которого намагненность достигает своей предельной величины.

11.15 Решение типовых задач [6, 7]

11.15.1 К какому реологическому типу (ньютоновскому, дилатантному или тиксотропному) принадлежит дисперсная система при заданных параметрах $\Psi_s, \alpha, \varepsilon, A, n, a$?

Для ответа на этот вопрос необходимо рассчитать энергию связи частиц U_c и длину связи r_0 (расстояние между центрами соседних связанных частиц). Если заданы параметры электростатического отталкивания $\Psi_s, \alpha, \varepsilon$ и константа молекулярного притяжения дисперсной фазы A , то можно рассчитать и построить график потенциальной энергии взаимодействия частиц $U(h)$ и из него найти U_c ,

как минимум энергии взаимодействия, и $r_0=2a+h_0$ по координате h_0 этого минимума. Потенциальная энергия взаимодействия частиц вычисляется по формулам:

$$U=B\exp(-\alpha h)-K/h, \quad \text{где} \quad B = 32\pi\alpha\epsilon\epsilon_0(RT/zF)^2\gamma^2 - \text{константа}$$

электростатического отталкивания частиц радиусом a , $\gamma = \frac{1 - \exp(-zF\Psi_s/2RT)}{1 - \exp(+zF\Psi_s/2RT)}$,

и $K=\pi aA$ - константа молекулярного притяжения частиц.

Более короткий путь отыскания U_c сводится к нахождению минимума функции $U(h)$. Дифференцирование U по h и приравнивание производной нулю, дает формулу для экстремумов энергии взаимодействия

$$U_{\text{extr}}=(x-1)B\exp(-x)$$

и уравнение

$$x^2\exp(-x) = (\alpha/\alpha_c)/e$$

для координаты h_{extr} экстремума (максимума или минимума) энергии взаимодействия частиц. Координата присутствует в параметре $x=\alpha h_{\text{extr}}$, который введен для придания формулам компактности. Здесь $\alpha_c=B/eK$ – критическая величина параметра Дебая, e – основание натуральных логарифмов.

Правая часть уравнения для x известна, поэтому остается подобрать величину x , которая удовлетворяет ему при заданной величине его правой части α/α_c . Можно воспользоваться графиком функции x^2e^{-x} (рис 7.4) или таблицей 11.1. Функция x^3e^{-x} используется для нахождения экстремумов силы взаимодействия частиц.

Таблица 11.1 Функции $x^2\exp(-x)$ и $x^3\exp(-x)$.

x	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
x^2e^{-x}	0	0,41	1	1,36	1,47	1,39	1,22	1,01	0,8	0,61	0,46	0,34	0,24
x^3e^{-x}	0	0,21	1	2,05	2,94	3,49	3,65	3,52	3,19	2,75	2,29	1,85	1,46

Функция x^2e^{-x} имеет максимум, равный 0,540 при $x = 2$ и, следовательно, два корня уравнения: x_1 и x_2 . Первый соответствует максимуму, так что $\alpha h_{\text{max}}=x_1$, а второй - минимуму U и $\alpha h_{\text{min}}=x_2$. Его и следует использовать для вычисления $U_c=-U_{\text{min}}$. Например, если некоторому набору параметров Ψ_s , α , ϵ и A соответствует $\alpha/\alpha_c=0,49$, то $x=2,7$, а координата минимума $h_{\text{min}}=2,7/\alpha$. Подставив эти величины в формулу для минимума энергии взаимодействия, найдем ее

значение U_{\min} , которое и является энергетической мерой прочности сцепления частиц $U_c = -U_{\min}$. Например, при $B=2 \cdot 10^{-17}$ Дж, $\alpha=10^{-8} \text{ м}^{-1}$ и $\alpha h_{\min} = 2,7$ находим $U_c = (2,7-1) \cdot 2 \cdot 10^{-17} e^{-2,7} = 2,3 \cdot 10^{-18}$ Дж.

Так как оказалось, что $U_c \gg kT$ (при 293 К $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}$ Дж), то практически при любых концентрациях частицы взаимосвязаны или во флоккулы (при малых концентрациях), или в сплошную сетку (при $\vartheta \geq 0,01$). Это означает, что дисперсная система будет обладать тиксотропными свойствами.

При той же энергии связи U_c и при очень высоких концентрациях $n \approx (2a + h_0)^{-3}$ можно ожидать проявления дилатансии. Например, при $a=10^{-6}$ м, $\alpha h_0 = 2,7$ и $\alpha = 2,10 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ $h_0 = 2,10 \cdot 10^{-8}$ м. Тогда $(2a + h_0)^{-3} = (1/8 a^3) (1 + 1,35 \cdot 10^{-2})^{-3} \approx (1/8 a^3) (1-0,05)$. Здесь $(1/8 a^3)$ – максимально возможная концентрация частиц без защитной оболочки на их поверхности. При наличии таковой максимально возможное число частиц в единице объема уменьшается пропорционально поправке $(1 + h_0/2a)^{-3}$ на толщину оболочки $\delta = h_0/2$. В данном случае она ведет к уменьшению концентрации примерно на 5%. В действительности, если частицы склонны к коагуляции, то невозможно довести их концентрацию до уровня, соответствующего появлению дилатансии. Коагуляция ведет к образованию тиксотропной структуры и сильному загустеванию смеси, препятствующему дальнейшему повышению концентрации дисперсной системы. На практике дилатантные свойства появляются в высокодисперсных системах, только если они агрегативно устойчивы, т.е. $U_c \ll kT$, или в грубодисперсных системах, типа влажного песка, в которых силы взаимодействия частиц пренебрежимо малы по сравнению с силами тяжести, формирующими плотные осадки.

Следует иметь в виду, что приведенная выше формула для $U(h)$, а, следовательно, и основанные на ней расчеты дают приемлемую точность при $\alpha h > 1$ и $h \ll a$. Если энергия отталкивания U частиц задана, как отталкивание жесткой лиофильной оболочки толщиной δ , то $h_0 = 2\delta$, $U_c = \pi a A / 2\delta$. Все остальные соотношения сохраняют свою силу и в этом случае.

11.15.2 Вычислить вязкость ньютоновского коллоидного раствора по заданным величинам ϑ , a , δ , η_0 или одну из этих величин по известной вязкости.

Задачи такого рода решаются непосредственной подстановкой известных величин в формулу Эйнштейна (11.26) или ее модификацию с учетом взаимосвязи

между объемной долей твердой фазы ϑ , которая чаще бывает известна, и эффективной объемной долей частиц ϑ_e вместе с защитной оболочкой δ : $\vartheta_e = \vartheta(1 + \delta/a)^3$.

Например, пусть заданы величины ϑ , a , η_0 и из опыта известна вязкость η . Непосредственно по формуле (11.26) вычисляется ϑ_e и из сравнения ϑ_e и ϑ легко найти и толщину оболочки δ . Следует иметь в виду, что таким путем определяется гидродинамическая толщина оболочки, которая может отличаться от действительной толщины.

11.15.3 Определить вязкость коллоидного раствора неизвестного состава методом капиллярной вискозиметрии.

При отсутствии данных о составе исследуемого раствора неизвестна его плотность ρ , определяющая величину гидростатического давления $P_r = \rho g H$. Это делает невозможным вычисление вязкости по времени t истечения известного объема раствора V под действием гидростатического давления P_r самой исследуемой жидкости через капилляр заданных размеров R и L .

Формулу Пуазейля (11.74), на которой основаны вычисления вязкости, удобно представить в виде $\eta = K_v P t$, где $K_v = \pi R^4 / 8 L V$ – константа прибора. В общем случае $P = P_r + P_m$. Разным давлениям маностата P_m соответствуют разные величины суммарного давления P_1 и P_2 . Их абсолютные величины не известны, но известна разница ΔP между ними, которая равна разнице давлений в маностате. Пусть время истечения раствора при давлениях P_1 и P_2 равно t_1 и t_2 , причем $P_2 > P_1$, $\Delta P = P_2 - P_1$, $t_1 > t_2$, $\Delta t = t_1 - t_2$. Если исследуемый раствор является ньютоновской жидкостью, то произведения $P t = \eta / K_v$ должно быть постоянным, т.е. $P_1 t_1 = (P_1 + \Delta P) t_2$ или $P_1 t_1 = P_1 t_2 + \Delta P t_2$. Откуда $P_1 = \Delta P t_2 / \Delta t$, так что

$$\eta = K_v P_1 t_1 = K_v \Delta P t_2 t_1 / \Delta t.$$

Например, при $K_v = 1,53 \cdot 10^{-8}$, $\Delta P = 1000$ Па, $t_1 = 48,2$, $t_2 = 29,3$ с находим

$$\eta = 1,53 \cdot 10^{-8} \cdot 1000 \cdot 48,2 \cdot 29,3 / (48,2 - 29,3) = 0,00115 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

11.15.4 Определить плотность и концентрацию дисперсной фазы водного коллоидного раствора магнетита (Fe_3O_4) по результатам капиллярной вискозиметрии: Время истечения $t_1 = 48,2$ с при $P_m = 0$ и $t_2 = 29,3$ с при $P_m = 1000$ Па. Константа прибора $K_v = 1,53 \cdot 10^{-8}$.

При равенстве нулю давления маностата действующее давление P_1 является гидростатическим P_r , а $\Delta P = P_m = 1000$ Па, поэтому, воспользовавшись последней формулой $P_1 = \Delta P t_2 / \Delta t$ задачи 11.15.3, при $P_1 = P_r$ и $\Delta P = P_m$ находим $P_r = 1000 \cdot 29,3 / (48,2 - 29,3) = 1551$ Па. При известной высоте H , столба жидкости в вискозиметре, например 0,14 м, находим

$$\rho = P_r / gH = 1551 / 9,81 \cdot 0,14 = 1129 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность коллоидного раствора связана с концентрацией (объемной долей) дисперсной фазы ϑ формулой $\rho = \rho_0 + \vartheta \Delta \rho$. Здесь $\Delta \rho = \rho_s - \rho_0$, $\rho_s = 5300 \text{ кг/м}^3$ - плотность магнетита, $\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ - плотность воды. Отсюда находим

$$\vartheta = (\rho - \rho_0) / \Delta \rho = (1129 - 1000) / (5300 - 1000) = 0,03.$$

Контрольное вычисление вязкости водного раствора ($\eta_0 = 0,001$ Па·с) по формуле Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + 2,5 \cdot \vartheta)$ при такой концентрации дисперсной фазы дает $\eta = 0,001(1 + 2,5 \cdot 0,03) = 0,00108$ Па·с. Сравнивая эту величину с вязкостью $\eta = 0,00115$ Па·с, найденной по скорости течения при идентичных условиях (см. пример 10.110.3), можно заключить, что различие вязкостей обусловлено наличием на частицах защитной оболочки, что не учтено при вычислении вязкости по величине $\vartheta = 0,03$.

Измеренной величине вязкости 0,00115 соответствует гидродинамическая объемная доля дисперсной фазы $\vartheta_c = (\eta - \eta_0) / 2,5 \eta_0 = (0,00115 - 0,001) / 2,5 \cdot 0,001 = 0,06$. Величины ϑ и ϑ_c связаны соотношением $\vartheta_c = \vartheta(1 + \delta/a)^3$, откуда $\delta/a = (\vartheta_c/\vartheta)^{1/3} - 1 = 2^{1/3} - 1 \approx 1/4$.

Константу прибора K_v обычно определяют по времени истечения жидкости с известной вязкостью и плотностью: $K_v = \eta / P_r t_r$, например воды. Подразумевается, что величина H - средняя разность уровней жидкости в верхнем и нижнем резервуаре вискозиметра может быть непосредственно измерена. Однако, такое измерение не гарантирует точности определения H , а следовательно, $P_r = \rho g H$ и K_v . Использованный выше метод вискозиметрического определения плотности жидкости можно использовать для точного определения средней разности уровней H , если плотность известна.

11.15.5 Определить размер частиц a , объемную долю дисперсной фазы ϑ и толщину адсорбционного слоя δ по результатам измерения магнитных свойств (I_s , χ) и вязкости (η) коллоидного раствора магнетита ($M_s = 4,10 \cdot 10^5 \text{ А/м}$).

Доступность измерения магнитных свойств коллоидных ферромагнетиков и однозначность их интерпретации позволяют получить всю необходимую информацию о физических параметрах коллоидного раствора из магнитных и реологических измерений, что и иллюстрируется этой задачей.

Пусть результаты вискозиметрии дали результаты, приведенные выше в примере 11.15.4, а результаты магнитных измерений дали начальную восприимчивость $\chi=0,265$ и намагниченность насыщения раствора $I_s=5948$ А/м. Последняя связана с объемной долей ϑ_m магнитной дисперсной фазы в растворе формулой: $I_s=\vartheta_m M_s$, откуда находим $\vartheta_m = I_s/M_s = 5948/4,10 \cdot 10^5 = 0,0127$, что существенно меньше объемной доли той же твердой фазы $\vartheta=0,03$, найденной по плотности раствора (пример 10.15.4). Это объясняется тем, что поверхностный слой магнетита утратил магнитные свойства в результате химического взаимодействия со стабилизатором – поверхностно активным веществом. Таким образом, частица магнетита состоит из магнитного ядра некоторого радиуса a_m , немагнитного слоя магнетита на нем толщиной q и адсорбционного слоя толщиной δ , так что размер частиц дисперсной фазы $a = a_m + q$, а гидродинамический размер $a_e = a + \delta$.

Размер магнитного ядра определяет величину магнитного момента частицы $\mathbf{m} = v_m M_s$, $v_m = 4\pi a_m^3/3$ – объем ядра и начальную магнитную восприимчивость $\chi = I_s \mathbf{m} \mu_0 / 3kT$ (11.22). Отсюда находим $\mathbf{m} = 3kT\chi/\mu_0 I_s = 3 \cdot 4 \cdot 10^{-21} \cdot 0,265 / 4\pi \cdot 10^{-10} \cdot 5948 = 4,25 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$,

$$v_m = \mathbf{m} / M_s = 4,25 \cdot 10^{-19} / 4,10 \cdot 10^5 = 9 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3, a_m = 6 \cdot 10^{-9} \text{ м}, \text{ а так же}$$

$$n = I_s / \mathbf{m} = 5948 / 4,25 \cdot 10^{-19} = 1,4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}.$$

Зная концентрацию частиц n , а так же объемную долю ϑ твердой фазы и гидродинамическую объемную долю ϑ_e из вискозиметрических данных, находим размер частиц дисперсной фазы $a = (3\vartheta/4\pi n)^{1/3}$ и их гидродинамический размер $a_e = (3\vartheta_e/4\pi n)^{1/3}$. После чего вычисляем толщину немагнитного слоя $q = a - a_m$ и гидродинамически неподвижного (адсорбционного) слоя на поверхности частиц $\delta = a_e - a$.

11.15.6 Исследовать зависимости вязкости коллоидного раствора феррита кобальта ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) от скорости сдвига при $\vartheta = 0,05$, $\mathbf{m} = 2 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, $H = (1/4\pi) \cdot 10^6 \text{ А/м}$, $\eta_0 = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$, $a = 8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ и трех различных ориентациях магнитного поля H по отношению к направлению градиента скорости du/dz

простого сдвигового течения направленного вдоль оси x , поле направлено вдоль оси: 1) x , 2) y и 3) z .

Определяющим является параметр $X = \mu_0 m H / k T = 5$. Так как при $X = 5$ $\tanh X \approx 1$, то величина $(X - \tanh X) / (X + \tanh X)$, входящая в формулу (11.32), равна примерно $2/3$. При указанном направлении течения и градиента скорости ось вращения частиц в потоке совпадает с осью y , поэтому в соответствии с формулой (11.32) в первом и третьем случаях, когда поле перпендикулярно оси вращения, $\Theta = \pi/2$, $\sin^2 \Theta = 1$ и коэффициент α , равный 2,5 вне поля, в поле увеличится до $2,5 + 1,5(2/3) = 3,5$. Во втором случае, когда поле направлено вдоль оси y , $\Theta = 0$ вязкость в поле не изменится. Так как объемная доля наполнителя ϑ мала, то расчеты вязкости можно выполнять по формуле Эйнштейна (11.26). При $\eta_0 = 0,1$ Па·с, $\Theta = \pi/2$ и $\vartheta = 0,05$ вязкость η будет

$$\eta = 0,1 (1 + 3,5 \cdot 0,05) = 0,1175 \text{ Па·с.}$$

При $\Theta = 0$ и в отсутствие поля

$$\eta = 0,1 (1 + 2,5 \cdot 0,05) = 0,1125 \text{ Па·с.}$$

Значение $\eta = 0,1175$ Па·с в магнитном поле сохранится неизменным при увеличении скорости сдвига du/dz до значения, удовлетворяющего условию (11.31). При достижении критической величины $(du/dz)_c = \mu_0 m H / 3 v \eta_0 = X k T / 3 v \eta_0$ частицы начнут вращаться в потоке, что приведет к снижению вязкости. При скорости сдвига, существенно большей (примерно в 10 раз) ее критической величины вязкость снизится до 0,1125. В данном случае снижение вязкости начнется при $(du/dz)_c \approx 5 \cdot 4 \cdot 10^{-21} / 3 (8 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 0,1 \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$ и достигнет минимальной величины примерно при 10^6 с^{-1} . Двукратное увеличение гидродинамического радиуса частиц за счет наличия на них защитной оболочки $\delta \approx a$ уменьшит найденные значения скоростей в 8 раз, а с учетом увеличения вязкость раствора за счет увеличения гидродинамической объемной доли дисперсной фазы $\vartheta_c = \vartheta (1 + \delta/a)^3$ – еще в полтора-два раза. Для сравнения, средняя скорость сдвига $\pi R P / 8 h L$ при течении этого раствора в капилляре радиусом $R = 10^{-3} \text{ м}$ (1 мм), длиной $L = 0,1 \text{ м}$ при напоре 10^4 Па (0,1 ати) равна около 100 с^{-1} , так что при обычных условиях реологического эксперимента падение вязкости не будет заметным.

11.15.7 Решить задачу, аналогичную предыдущей, при течении дисперсной системы в электрическом поле при наличии у частиц жесткого электрического дипольного момента величиной \mathbf{p} . Какова критическая скорость сдвига $(du/dz)_c$ при заданных величинах \mathbf{p} и η_0 . Сколько униполярно ориентированных молекул воды на поверхности частицы могут создать нужное значение дипольного момента \mathbf{p} ?

В случае электрического поля напряженностью E (В/м) $X = \mathbf{p}E/kT$, $(du/dz)_c = XkT/3v\eta_0$. Ограничимся случаем, когда значение X достаточно велико, так что $\tanh X \approx 1$. Это налагает ограничения на величину \mathbf{p} . Она должна удовлетворять условию $\mathbf{p} > XkT/E$. С приемлемой точностью $\tanh X = 1$ при $X > 2$. Тогда $\mathbf{p} > 2kT/E$, и поле 1000 В/м (вполне характерной для опытов с водными растворами) $\mathbf{p} > 2 \cdot 4 \cdot 10^{-21} / 1000 \approx 8 \cdot 10^{-24}$ Кл·м. Дипольный момент молекулы воды равен $6,2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, поэтому для придания частице нужной величины дипольного момента по механизму Н.А.Толстого (униполярной ориентации) потребуется более 10^6 молекул воды на поверхности частицы. Каждая из них занимает площадь около 10^{-19} м², так что площадь поверхности частицы должна быть не меньше, чем $10^6 \cdot 10^{-19} = 10^{-13}$ м², т.е. радиус не менее 10^{-7} м, а объем $v \geq 4\pi a^3/3 \geq 4 \cdot 10^{-21}$ м³. Критическая скорость сдвига $(du/dz)_c = 2kT/3v\eta_0$ в водном растворе ($\eta_0 = 0,001$ Па·с) будет при этом $2 \cdot 4 \cdot 10^{-21} / 3 \cdot 4 \cdot 10^{-21} \cdot 0,001 \approx 10^3$ с⁻¹. Для сравнения, средняя скорость сдвига $\pi r P / 8 \eta L$ при течении воды в капилляре диаметром 1 мм и длиной 100 мм при давлении 10^4 Па равна 10^4 с⁻¹, т.е. такой поток вполне может нарушить однородную ориентацию частиц.

11.15.8 Вычислить предельное напряжение сдвига суспензии частиц радиусом $a = 10^{-6}$ м с тонким проводящим поверхностным слоем в масле с относительной проницаемостью $\varepsilon = 3$ во внешнем электрическом поле с напряженностью $E = 10^6$ В/м.

Проводящий слой на поверхности частиц является простейшей моделью двойного электрического слоя в отношении его роли в поляризации частиц электрическим полем. Поле достаточно высокой напряженности можно создать только в диэлектрической среде, имеющей малую электропроводность. Адсорбированное на поверхности частиц дифильное или полярное вещество, в том числе примесь воды, придает частицам поверхностную проводимость,

которая на порядки превышает проводимость диэлектрической среды. Поэтому поляризуемость таких частиц близка к поляризуемости $4\pi\epsilon\epsilon_0 a^3$ сплошных металлических частиц и, следовательно, в электрическом поле они приобретают наведенный дипольный момент $\mathbf{p}=4\pi\epsilon\epsilon_0 a^3 E$. Согласно (11.58) $\tau_c = nU_c$. Предполагается, что диполь-дипольное взаимодействие частиц ведет к образованию линейных цепочек, вытянутых вдоль поля. В этом случае энергия взаимодействия двух диполей между собой $U_d = -\mathbf{p}E_d$, где $E_d=2\mathbf{p}/4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3$ – напряженность электрического поля, создаваемого одной дипольной частицей в центре другой, r – расстояние между центрами соседних по цепи частиц. Подставив сюда выражение для \mathbf{p} , получим $E_d=2(a/r)^3 E$. В суспензиях, частицы разделены защитной оболочкой, толщина которой исчезающе мала по сравнению с размером частиц, поэтому r практически не отличается от их диаметра $2a$, так что $r=2a$, $E_d=E/4$, $U_d = -\mathbf{p}E/2$ или $U_d = -2\pi\epsilon\epsilon_0 a^3 E^2$. Энергия связи частиц это величина $U_c = -U_d$, поэтому $\tau_c = n\mathbf{p}E/2 = 2\pi n\epsilon\epsilon_0 a^3 E^2$. При заданных численных значениях параметров и концентрации частиц $n = 10^{16} \text{ м}^{-3}$ (это меньше 1/10 максимально возможной концентрации), $\mathbf{p}=4\pi\epsilon\epsilon_0 a^3 E = 2 \cdot 10^{-22} \text{ Кл}\cdot\text{м}$

$\tau_c = 2\pi \cdot 10^{16} \cdot 3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (10^{-6})^3 \cdot (10^6)^2 \approx 1,8 \text{ Па}$. Это приближенная оценка величины τ_c , так как при $r=2a$ расчет взаимодействия частиц, как точечных диполей, неточен.

11.15.9 Вычислить предельные напряжения сдвига суспензии частиц с жестким электрическим дипольным моментом \mathbf{p} в сильном электрическом поле и вне поля.

Сильное поле в данном случае означает, что $\mathbf{p}E/kT \gg 1$ и $E \gg E_d$ (см. пример 11.15.7). Первое неравенство позволяет принять $L_f(X)=1$ и полную ориентацию дипольных моментов частиц по направлению внешнего поля, второе – гарантирует образование простой цепочечной структуры даже при значительной величине диполь-дипольного взаимодействия частиц, которое вне поля ведет к коагуляции и хаотичной ориентации диполей. Как и в предыдущем примере, $U_d = -\mathbf{p}E_d$, $E_d=2\mathbf{p}/4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3$, $r=2a$, $U_c = -U_d$ так что $\tau_c = nU_c = n\mathbf{p}^2/16\pi\epsilon\epsilon_0 a^3$. В отсутствии поля оси дипольных моментов распределены поровну по трем осям координат. Препятствие простому сдвигу создают только те связи между частицами, которые направлены по нормали к плоскостям сдвига, т.е. 1/3 всех

связей. В таком случае предельное напряжение сдвига будет составлять 1/3 от напряжения сдвига в сильном поле, в котором направление всех связей совпадают с направлением поля.

Если жесткий электрический дипольный момент обусловлен ориентацией адсорбированных полярных или дифильных молекул ПАВ с дипольным моментом p , то $\mathbf{p} = 4\pi a^2 \Gamma \mathbf{p}$, где $\Gamma = 1/s_0$, $1/\text{м}^2$ – их предельная адсорбция. Последняя определяется величиной посадочной площадки молекулы $s_0 \approx d^2$, d – ее поперечный размер (диаметр). Для оценки d можно воспользоваться формулой $d \approx (M / \rho f N_A)^{1/3}$. Здесь M и ρ – молекулярная масса и плотность ПАВ, $f = l/d$ – анизотропия формы молекулы, l – ее длина. Для ПАВ, состоящих из линейной углеводородной цепи, f примерно равно числу атомов углерода в цепи. Длина сорбированных молекул определяет толщину защитной оболочки $\delta = fd$. Для молекул воды $f=1$, $d = (18/1000 \cdot 6 \cdot 10^{26})^{1/3} = (30 \cdot 10^{-30})^{1/3} = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $p = 6,2 \cdot 10^{-30}$ Кл.м, $\Gamma = 1/(3 \cdot 10^{-10})^2 \approx 10^{19}$ $1/\text{м}^2$. При $a = 10^{-6}$ м дипольный момент частиц $\mathbf{p} \approx 10^{-21}$ Кл.м близок по величине к индуцированному дипольному моменту проводящей частицы того же размера в поле 10^6 В/м (см. пример 11.15.8). Предельное напряжение сдвига в поле $\tau_c = n \mathbf{p}^2 / 16 \pi \varepsilon \varepsilon_0 a^3$ в водной среде ($\varepsilon = 81$) при $n = 10^{16}$ $1/\text{м}^3$ будет $10^{16} \cdot (10^{-21})^2 / 16 \pi \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (10^{-6})^3 \approx 0,3$ Па, а вне поля 0,1 Па..

11.15.10 Выбрать значение параметра Дебая κ , обеспечивающее наличие тиксотропных свойств водной суспензии при заданном потенциале поверхности частиц Ψ_0 и константе молекулярного притяжения дисперсной фазы A . Построить реологическую кривую течения суспензии известного состава (η_0 , ε , θ , a).

Тиксотропными свойствами обладает коагуляционная структура. Такой тип структурирования возникает при наличии достаточно глубокого минимума потенциала взаимодействия частиц $U = B \exp(-\kappa h) - K/h$ (7.8), поэтому в рамках теории ДЛФО и заданных параметров необходимо подобрать подходящую величину параметра Дебая κ . Здесь $B = 32 \pi a \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2 \gamma^2$ – константа отталкивания частиц, $K = \pi a A$ – константа притяжения частиц. Из условия $dU/dh = 0$ вытекает следующее выражение для экстремумов энергии взаимодействия частиц:

$$U_\kappa = B \exp(-x)(1-x) \quad (7.8e),$$

где x – корень экспоненциально-степенного (ЭС) уравнения

$$x^2 \exp(-x) = (1/e)(\alpha/\alpha_c) \quad (7.17u),$$

в котором $x \equiv \alpha h_c$ и h_c – координата экстремума,

$$\alpha_c = B/eK - \text{критическая величина параметра } \alpha \quad (7.15),$$

соответствующая быстрой необратимой коагуляции суспензии, т.е. значению $U_{\max} = 0$.

Для конкретизации задачи примем $\vartheta = 0,27$, $a = 2 \cdot 10^{-6}$ м, $\Psi_0 = 0,06$ В, $A = 4,1 \cdot 10^{-21}$ Дж, и фрактальную размерность коагулята $d = 2,46$. Тогда $K = \pi a A = 2,58 \cdot 10^{-26}$ Дж·м, универсальная константа отталкивания заряженных поверхностей в водном растворе ($\varepsilon = 81$) одновалентного электролита ($z = 1$) будет

$$B^* = 32 \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2 = 1,46 \cdot 10^{-11} \text{ Дж/м},$$

функция потенциала поверхности

$$\gamma = [1 - \exp(-zF\Psi_0/2RT)] / [1 + \exp(-zF\Psi_0/2RT)] = 0,53 \text{ при } \Psi_0 = 0,06 \text{ В},$$

константа отталкивания поверхностей при таком потенциале $B'' = \gamma^2 B^* = 4,15 \cdot 10^{-12}$ Дж/м, константа отталкивания частиц $B = \pi a B'' = 2,61 \cdot 10^{-17}$ Дж и $\alpha_c = B/eK = B''/eA = 3,72 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$.

Выбрав, например, $\alpha = \alpha_c$, т.е. $\alpha/\alpha_c = 1$, находим два корня ЭС уравнения при значении правой части равной 1 (см. задачу 11.15.1). Это $x_1 = 1$ и $x_2 = 3,51$. Первый (x_1) дает $U_{\max} = 0$, что и должно быть при $\alpha = \alpha_c$, а второй корень дает

$$U_{\min} = B \exp(-3,51)(1-3,51) = 2,61 \cdot 10^{-17} \cdot 0,03 \cdot (-2,51) = -2 \cdot 10^{-18} \text{ Дж. Этого более}$$

чем достаточно для образования коагуляционной структуры. Следует иметь в виду, что, несмотря на равенство нулю потенциального барьера необратимая коагуляция, придающая структуре хрупкость и необратимость разрушения, в суспензиях при критической концентрации электролита невозможна, поскольку при этом имеется большой силовой барьер – максимум силы их отталкивания F_{\max} . Его, как и силовую яму (наибольшую силу притяжения частиц $F_c = -F_{\min}$), можно найти аналогично экстремумам энергии по уравнениям:

$$F_c = (\alpha B/2) \exp(-x)(2-x) \quad (7.10e),$$

где x – корень экспоненциально-степенного (ЭС) уравнения:

$$x^3 \exp(-x) = (2/e) (\alpha/\alpha_c) \quad (7.17f),$$

в котором $x \equiv \alpha h_c$ и h_c – координата экстремума.

При критической концентрации электролита получим $x_1 = 1,48$, $x_2 = 5,32$,

$F_{\max} = 5,710 \cdot 10^{-10}$ Н, $F_{\min} = -7,9 \cdot 10^{-11}$ Н. Последняя величина это прочность единичного контакта частиц $F_c = 7,9 \cdot 10^{-11}$ Н и величину напряжения сдвига, при котором структура полностью разрушается (11.57) до отдельных частиц $\tau_m = 3F_c/r^2$, где $r \approx 2a$, поскольку для суспензий расстояние между центрами соседних связанных частиц r практически не отличается от их диаметра $2a$.

Таким образом, $\tau_m = 3 \cdot 7,9 \cdot 10^{-11} / (2 \cdot 2 \cdot 10^{-6})^2 = 14,8$ Па·с.

В формуле (11.56) для предельного напряжения сдвига $\tau_s = \tau_m \mathcal{G}^k$ показатель степени $k = 2/(3-d) = 3,7$, так что $\tau_s = 14,8 \cdot 0,27^{3,7} = 0,116$ Па. Уравнение структурного состояния – зависимость объемной доли флоккул \mathcal{G} в потоке коагулированной суспензии от напряжения сдвига τ приобретает следующий конкретный вид: $\mathcal{G} = (0,123/\tau)^{1/3,1}$. Остается только задать подходящий диапазон напряжений сдвига и по формуле (11.58) вычислить вязкость

$\eta = \eta_0(1 - \mathcal{G})^{-2,5}$ и соответствующую скорость деформации $\gamma' = \tau/\eta$ при этих напряжениях. Результат представлен в таблице 11.2 и на графике рис. 11.28.

При выборе диапазона напряжений следует иметь в виду, что уравнение состояния действует в диапазоне от $\tau = \tau_s$ до $\tau = \tau_m$.

Таблица 11.2

τ , Па	\mathcal{G}	η , Па·с	γ , с ⁻¹
0	1		0
0,116	1	∞	0
0,336	0,75	0,032	10,5
0,557	0,65	0,014	39,01
0,777	0,6	0,01	79,48
0,998	0,56	0,008	128,6
1,218	0,53	0,007	184,5
1,439	0,51	0,006	245,9
1,659	0,49	0,005	311,8
1,88	0,47	0,005	381,8
2,1	0,46	0,005	455,2
2,321	0,45	0,004	531,6
2,541	0,43	0,004	610,8
2,762	0,42	0,004	692,5
2,982	0,42	0,004	776,5

При $\tau > \tau_m$ $\mathcal{G} = \mathcal{G}$ и вязкость не зависит от напряжения, при $\tau < \tau_s$ течение отсутствует. В данном случае расчеты проведены в сокращенном диапазоне напряжений – от τ_s до $20 \cdot \tau_s$, так как при графическом представлении результатов вычислений во всем диапазоне принципиально важная часть зависимости – в интервале напряжений от 0 до τ_s будет не видна.

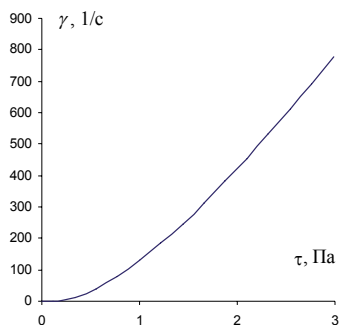


Рис. 11.28

11.15.11 Определить предельное напряжение сдвига и фрактальную размерность коагуляционной структуры по результатам измерения зависимости вязкости от напряжения сдвига.

Согласно уравнениям (11.58) и (11.61) вязкость и напряжение сдвига связаны уравнением $\eta_o/\eta = [1 - (\tau_s/\tau)^{1/\kappa}]^\alpha$. Для нахождения констант τ_s и κ этого уравнения удобна его логарифмическая форма

$$\ln \tau = \ln \tau_s - \kappa \ln [1 - (\eta_o/\eta)^{1/\alpha}]$$

Связь между напряжением сдвига и вязкостью представляется в такой форме, как уравнения прямой и поэтому искомые реологические константы определяются как коэффициенты уравнения прямой. При $\tau = \tau_s$ вязкость η по определению равна ∞ , так что $\ln [1 - (\eta_o/\eta)^{1/\alpha}] = 0$ и $\ln \tau_s$ определяется как отрезок на оси $\ln \tau$. Угловым коэффициентом уравнения прямой $\kappa = -\Delta \ln \tau / \Delta \ln [1 - (\eta_o/\eta)^{1/\alpha}]$ дает величину $\kappa = 2/(3-d)$, откуда вычисляется фрактальная размерность структуры $d = 3 - (2/\kappa)$.

Используя данные предыдущей задачи (таблица 11.2) и представив их в логарифмической (таблица 11.3) и графической форме (рис. 11.29), находим

$\ln \tau_s = -2,154$, $-\Delta \ln \tau / \Delta \ln [1 - (\eta_0 / \eta)^{1/\alpha}] = 3,704$, откуда $\tau_s = \exp(-2,097) = 0,116$ Па, $d = 3 - 2/3,704 = 2,46$, что полностью соответствует исходным данным задачи 11.15.10.

Таблица 11.3 Здесь $f = [1 - (\eta_0 / \eta)^{1/\alpha}]$

τ	$\ln \tau$	η	$\eta_0 / \eta^{0,4}$	$\ln f$
0				
0,12				
0,34	-1,09	0,0321	0,25	-0,287
0,56	-0,59	0,0143	0,345	-0,424
0,78	-0,25	0,0098	0,402	-0,514
1	-0	0,0078	0,441	-0,581
1,22	0,197	0,0066	0,47	-0,635
1,44	0,364	0,0059	0,493	-0,68
1,66	0,506	0,0053	0,512	-0,718
1,88	0,631	0,0049	0,529	-0,752
2,1	0,742	0,0046	0,542	-0,782
2,32	0,842	0,0044	0,555	-0,809
2,54	0,933	0,0042	0,565	-0,833
2,76	1,016	0,004	0,575	-0,856
2,98	1,093	0,0038	0,584	-0,877

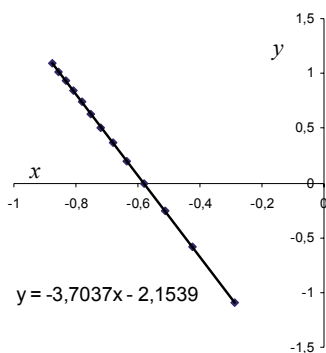


Рис. 11.29 Здесь $x \equiv \ln [1 - (\eta_0 / \eta)^{1/\alpha}]$ и $y \equiv \ln \tau$

11.15.12 Построить график зависимости объемной скорости течения v от давления P для пластичной системы с заданными параметрами $\tau_s=0,116$ Па и $\eta^*=0,0022$ Па.с по трубе радиусом $R=0,005$ м и длиной $L=0,1$ м.

Вычисление объемной скорости производится непосредственно по формуле (11.81) $v = \frac{\pi R^4 P}{8 \eta^* L} \left(1 - \frac{8}{3} \lambda + \frac{16}{3} \lambda^4 \right)$, где $\lambda = \tau_s L / PR$, при различных давлениях P . Подходящий диапазон давлений следует выбирать, ориентируясь на предельное давление сдвига $P_s = 2 \tau_s L / R = 2 \cdot 0,116 \cdot 0,1 / 0,005 = 4,64$ Па. Начальные давления должны быть несколько больше этой величины. В расчетах удобно пользоваться предварительно вычисленными параметрам:

$$\tau_s L / R = 2,32 \text{ Па},$$

и коэффициентом Пуазейля

$$\pi R^4 / 8 \eta^* L = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

Результаты представлены в таблице 11.4 и на графике рис. 11.30. Следует обратить внимание на то, что зависимость v от P нелинейна, даже если связь γ' и τ описывается уравнением прямой (11.11) $\tau = \tau_s + \eta^* \gamma'$ – уравнением Шведова-Бингама. Более реалистична нелинейная зависимость (см. задачу 11.15.10), но простая формула (11.81) для расчета течения по трубе к ней не применима.

Таблица 11.4

Р, Па	λ	λ^4	$f(\lambda)$	$v \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{с}$
4,64	0,5	0,062	0	0
5,64	0,411	0,029	0,056	0,354
6,64	0,349	0,015	0,148	1,1
7,64	0,303	0,008	0,236	2,016
8,64	0,268	0,005	0,312	3,014
9,64	0,241	0,003	0,376	4,057
10,6	0,218	0,002	0,431	5,125
11,6	0,199	0,002	0,477	6,209
12,6	0,183	0,001	0,517	7,302
13,6	0,17	0,0008	0,551	8,402

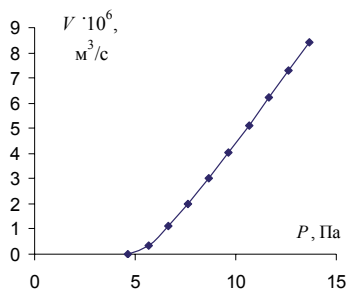


Рис. 11.30

11.15.13 Как зависит радиус r твердого ядра течения пластичной системы в круглой трубе радиуса R и длиной L от давления P ?

Твердое ядро течения в круглой трубе - это центральная часть дисперсной системы в виде соосного с трубой цилиндрического стержня, в которой структура не разрушена при течении. В ней напряжения $\tau < \tau_s$, а скорость деформации $\dot{\gamma} = 0$. На поверхности цилиндрической поверхности стержня $\tau = \tau_s$, что и определяет его радиус. Сила, с которой давление P действует на торец стержня $\pi r^2 P$ площадью πr^2 , уравновешена силой трения $2\pi r L \tau_s$, действующей на цилиндрическую поверхность стержня $2\pi r L$. Отсюда получаем $r = 2L\tau_s/P$. В частности, при $P = P_s = 2\tau_s L/R$ $r = R$ и течение отсутствует - все сечение трубы занято неподвижным стержнем - неразрушенной структурой.

11.15.14 Оценить размер частиц a_c , которые не будут оседать в пластичной среде с заданной величиной τ_s .

В отсутствие точного решения задачи о движении сферы в пластичной среде можно дать только приближенную оценку размера частиц, зависающих в такой среде, причем предпосылки для решения задачи могут быть основаны на статическом или динамическом подходе. Есть два варианта статического подхода. Один заключается в том, что сила веса частицы $4\pi a^3 \Delta \rho g / 3$ компенсирована силой сопротивления пластичной среды $\pi a^2 \tau_s$, равной произведению прочности структуры τ_s на площадь экваториального сечения частицы πa^2 . Отсюда сразу следует, что $a_c \leq 3\tau_s / 4\Delta \rho g$. Например, при $\tau_s = 1$ Па и

$\Delta\rho=3000 \text{ кг/м}^3$ $a_c \leq 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Второй вариант основан на том, что сила сопротивления пропорциональна всей поверхности частицы $4\pi a^2$. Критический размер получится тогда в 4 раза большим: $a_c \leq 3\tau_s/\Delta\rho g$. Можно так же исходить из равенства нулю скорости оседания частиц u в формуле Стокса $u=2\Delta\rho g a^2/9\eta$, в которой, вязкость $\eta=\eta^*\tau/(\tau-\tau_s)$ представлена, как функция напряжения τ , создаваемого в пластичной среде силой веса частицы. При этом величину напряжения придется вычислять по одному из рассмотренных выше вариантов, но при произвольном τ и размере частиц a , т.е. принимать $\tau=4\Delta\rho g a/3$ или $\tau=\Delta\rho g a/3$. Такой шаг будет означать признание корректности той или иной формулы для a_c , а, следовательно, корректности уже приведенных выше вычислений критического размера частиц. Независимый вариант вычисления появится, если вязкость в формуле Стокса представить функцией $\eta=\eta^*+\tau_s/\gamma'$ от скорости деформации среды γ' в окрестности оседающей частицы. Приняв, что по порядку величины $\gamma'=u/a$ и, следовательно, $\eta=\eta^*+a\tau_s/u$ из формулы Стокса получим уравнение

$$u\eta^*+a\tau_s=2\Delta\rho g a^2/9,$$

которое при $u=0$ даст $a_c=9\tau_s/2\Delta\rho g$. Этот результат ближе ко второму статическому варианту, что и следовало ожидать, поскольку он, как и формула Стокса предполагает распределение силы сопротивления среды по всей поверхности частицы.

11.15.15 Какое значение вязкости следует приписать системе, представляющей собой чередующиеся плоскопараллельные слои жидкости с вязкостью η_0 и пластинок твердого материала? Отношение суммарной толщины слоев твердого материала к сумме толщин твердых и жидких слоев по смыслу представляет собой объемную долю твердой фазы в системе и равно ϑ . Слои расположены параллельно плоскостям сдвига между двумя плоскопараллельными пластинами с зазором между ними h . Одна из пластин движется со скоростью u , другая неподвижна. В данном случае нагляднее оперировать не скоростью сдвиговой деформации γ' , равной ей величиной – градиентом скорости течения du/dz , где z - нормальная к плоскостям сдвига координата. Градиент скорости течения всей слоистой структуры γ' в этом случае определяется обычным образом: $\gamma'=u/h$, однако сила вязкого трения определяется градиентом скорости

γ'_e в жидкой фазе слоистой структуры. В твердой фазе сдвиговая деформация отсутствует, поэтому $\gamma'_e = u/h_L = u/(1-\vartheta)h$. Здесь $h_L = (1-\vartheta)h$ – суммарная толщина всех слоев жидкости. Она не зависит ни от толщины отдельных слоев твердого вещества, ни от их количества и регулярности чередования твердых и жидких слоев. Таким образом, $\gamma'_e = \gamma'/(1-\vartheta)$.

Сопrotивление слоистой структуры сдвиговому течению может быть выражено двумя равноправными способами: через вязкость жидкой среды η_0 и скорость ее деформации γ'_e , т.е. $\tau = \eta_0 \gamma'_e$ и через неизвестную пока вязкость η слоистой структуры и геометрически определенную скорость ее деформации γ' : $\tau = \eta \gamma'$. Из равенства $\eta \gamma' = \eta_0 \gamma'_e$, получим $\eta = \eta_0 \gamma'_e / \gamma'$ или $\eta = \eta_0 / (1-\vartheta)$. Для пластинчатой структуры это точная формула во всем диапазоне концентраций ϑ . Она напоминает формулу Бринкмена (11.29), отличаясь от нее отсутствием показателя степени α в знаменателе. При малой концентрации дисперсной фазы $(1-\vartheta)^{-1} \approx 1 + \vartheta$ и $\eta = \eta_0 (1 + \vartheta)$, что похоже на формулу Эйнштейна (11.26) без числового коэффициента $\alpha \approx 2,5$ при ϑ . В данном случае эффект присутствия недеформируемой фазы в жидкой среде в 2,5 раза меньше, так как в слоистой структуре отсутствует "удлинение траекторий движения жидкости" при обтекании сферических частиц струями жидкости. Последнее увеличивает коэффициент на 1,5 (от 1 до 2,5) при свободном вращении частиц и еще раз на 1,5 при полном торможении вращения части полем (формула (11.26) при $\alpha=4$).

11.15.16 В приборе вязкоупругий материал подвергается периодической деформации γ по синусоидальному закону $\gamma = \gamma_a \sin \omega t$ с заданной амплитудой γ_a и угловой частотой ω . Измеряется напряжение τ и сдвиг по фазе θ между γ и τ , так что $\tau = \tau_a \sin(\omega t + \theta)$. Определить, какие свойства - вязкоупругого твердого тела или вязкоупругой жидкости преобладают, и вычислить вязкость η и модуль упругости G .

Считая испытываемую дисперсную систему твердым телом Кельвина, можно написать (см. раздел 11.2):

$$\tau = G \gamma_a \sin \omega t + \eta \gamma_a \omega \cos \omega t \quad (*)$$

Используя формулу $\cos \omega t = \sin(\omega t + \pi/2)$ и законы сложения гармонических колебаний, получим

$$\tau = \tau_a \sin(\omega t + \theta)$$

где

$$\tau_a = \gamma_a (G^2 + \eta^2 \omega^2)^{1/2}, \quad \mathbf{tg} \theta = \eta \omega / G = \omega t^*,$$

и $t^* \equiv \eta / G$ – время релаксации.

Если считать, что исследуемый материал является вязкоупругой жидкостью Максвелла, то аддитивной величиной будет деформация, т. е.

$$d\gamma = d\tau / G + (\tau / \eta) dt$$

В этом случае тому же закону (*) изменения напряжений соответствуют иные формулы связи между константами:

$$\mathbf{tg} \theta = G / \eta \omega = 1 / \omega t^*, \quad \tau_a = \gamma_a \omega \eta \sin \theta.$$

Таким образом, для определения типа материала (твердый или жидкий) необходимы измерения угла сдвига фаз θ при разных (минимум при двух) частотах ω . Если $\mathbf{tg} \theta$ растет с увеличением ω , то исследуемый материал ближе по свойствам к твердым телам. В идеальном теле Кельвина $\mathbf{tg} \theta$ меняется пропорционально ω . Если $\mathbf{tg} \theta$ падает с увеличением частоты ω , то материал следует относить к жидкостям. В идеальной вязкоупругой жидкости Максвелла $\mathbf{tg} \theta$ меняется пропорционально ω^{-1} . На основании этих зависимостей необходимо сделать выбор между формулами для твердых и жидких вязкоупругих систем и по ним рассчитать константы η и G . Пусть, например, $\tau_a = 5$ Па при $\gamma_a = 10^{-2}$ и при любой частоте $\mathbf{tg} \theta = 0$. Последнее означает, что результаты измерения одновременно удовлетворяют критериям принадлежности испытуемого материала к твердым телам ($\omega^{-1} \mathbf{tg} \theta = \text{const}$) и к жидкостям ($\omega \mathbf{tg} \theta = \text{const}$), при значении константы $\text{const} = 0$. В первом случае (твердое тело) $\eta / G = 0$, а во втором $G / \eta = 0$. Таким образом, исследуемый материал можно с равным основанием считать вязкоупругим твердым веществом с нулевой величиной вязкости, т. е. чисто упругим телом, и вязкоупругой жидкостью с бесконечно большой вязкостью, т. е. опять же твердым телом. Из формулы для τ_a твердого вещества при $\eta = 0$ получим $G = \tau_a / \gamma_a = 5 / 10^{-2} = 500$ Па.

В другом случае может оказаться, что при любых частотах $\mathbf{tg} \theta = \infty$ (максимум напряжения наблюдается при нулевой величине деформации, т.е. при максимальной скорости деформации), но напряжение τ , а с ним и τ_a растет с увеличением частоты, достигая значения $\tau_a = 5$ Па при $\gamma_a = 10^{-2}$ и $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$. Здесь снова результат удовлетворяет обоим критериям: при $\eta / G = \infty$, если считать материал твердым талом Кельвина с бесконечно малой величиной упругости или

при $G/\eta = \infty$, если его считать жидкостью Максвелла с бесконечной упругостью $G = \infty$. То и другое означает, что фактически материал является чисто вязкой жидкостью. То обстоятельство, что чисто вязкая жидкость эквивалентна вязкоупругой жидкости Максвелла с бесконечно большой величиной модуля упругости G , не должно смущать, так как в этой модели, состоящей из поршня и последовательно соединенной пружины, последняя заменяется жестким стержнем.

Так как значению $\operatorname{tg} \theta = \infty$ соответствует $\sin \theta = 1$, то из формулы $\tau_a = \gamma_a \omega \eta \sin \theta$ для вязкоупругой жидкости при указанных ранее частоте ω , амплитуде напряжения τ_a и деформации γ_a находим $\eta = \tau_a / \gamma_a = 5/0,01 = 500$ Па·с.

Еще один особый случай соответствует результату $\tau_a = 0$. Величина сдвига фаз θ при этом неопределенна, но довольно очевидно, что нулевое напряжение при конечной амплитуде деформации может дать жидкость Максвелла с нулевой вязкостью.

При конечных величинах $\operatorname{tg} \theta$ и τ_a интерпретация результатов затруднений не вызывает. Следует, однако, иметь в виду, что один и тот же материал может проявлять свойства твердого тела в одном частотном диапазоне и свойства жидкости в другом.

Литература

1. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. – Л.: Изд. ЛГУ. 1981. С. 172
2. Шлиомис М.И. Ж. экспер. и теор. физики, 1971. Т. 61. № 6. С. 2411-2418
3. Библик Е.Е., Лавров И.С. // Коллоид. Журн. 1970. Т. 32. № 4. С. 483-488
4. Библик Е.Е., Скобочкин В.Е. // Инженерно-физич. журн. 1972. Т. 22. № 4. С. 687-692.
5. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – С-Пб.: АНО НПО "Профессионал". 2004. С. 838
6. Расчеты и задачи по коллоидной химии. Под ред. Барановой В.И. – М.: Высшая школа. 1989. С. 288.
7. Библик Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии: Учебное пособие. – С-Пб., СПбГТИ(ТУ). 2004. С. 32

12. Полимеры и растворы полимеров

12.1 Введение

Полимеры – это вещества, молекулы которых имеют очень большой размер (молярную массу порядка тысяч кг/кмоль и более) и состоят из многократно повторяющихся участков - звеньев. За такими молекулами закрепилось название "макромолекулы". Каждое звено макромолекулы это фрагмент молекулы обычных – молекулярных размеров. Например, молекула простейшего по составу и строению полимера – полиэтилена представляет собой линейную цепь связанных метиленовых групп $-\text{CH}_2-$. Название "полиэтилен" указывает в данном случае на технологию получения этого полимера – путем полимеризации этилена. Полимеризация это химическая реакция между исходным веществом (этиленом) и концами цепной молекулы, на которых сохранились свободные химические связи, возникшие при раскрытии двойной связи этилена. Свободная связь катализирует раскрытие двойной связи очередной молекулы этилена, столкнувшейся с концом цепи. Полимеризация начинается с образования димера – двух связанных молекул этилена с двумя свободными связями на концах димера.

При полимеризации не образуются побочных продуктов химической реакции. Полимеры синтезируются так же с помощью реакций поликонденсации. При этом образуется и некоторый простой побочный продукт (вода, соляная кислота и другие). Исходное вещество, участвующее в поликонденсации должно иметь в своем составе две реакционно-способные группы, например карбоксильную $-\text{COOH}$ и спиртовую (основную) $-\text{CH}_2\text{OH}$. При их взаимодействии образуется эфирный мостик и выделяется вода.

В реакциях полимеризации или конденсации могут участвовать исходные вещества разной химической природы. Этим путем синтезируется важнейший класс полимеров – сополимеры. Именно сополимеры, благодаря большому числу возможных комбинаций исходных реагентов дают неисчислимо множество всевозможных вариантов химического состава полимеров, включая ДНК, несущих в себе наследственный код каждого представителя животного и растительного мира. Длина цепи молекул ДНК оценивается величиной порядка сантиметра. Уже из этой оценки видна та проблема, которая в первую очередь требует решения при изучении полимеров – это проблема совместимости

гигантских размеров (длин) полимерных цепей и тех реальных размеров пространства, например, клетки растения или живого организма, в пределах которого макромолекулы должны размещаться. Иначе говоря, фундаментальной характеристикой любой полимерной молекулы является соотношение между длиной ее цепи и фактическим, чаще всего несоизмеримо меньшим, линейным размером макромолекулы [1,2]. Очевидно, что при таком соотношении размеров длинные молекулы должны быть свернуты в более или менее плотные клубки. Размер клубка или более удобная для расчетов величина – расстояние между концами молекулы является основной характеристикой ее структурного состояния. Понятие структуры полимерной молекулы не совпадает с понятием химической структуры молекул органических веществ. Последнее описывает последовательность расположения одного-двух или более одинаковых химических фрагментов молекулы вдоль ее цепи. Оно жестко зафиксировано и далее будет обозначаться термином "химическое строение молекулы". Структура же полимерной молекулы - взаимное пространственное расположение ее звеньев, не постоянна. Именно это непостоянство и придает полимерам те уникальные свойства, ради которых эти материалы создаются и изучаются. Среди выдающихся свойств полимеров, как конструкционных материалов, сразу следует отметить эластичность (резиноподобность), а среди физико-химических – способность набухать (сильно увеличивать объем) в подходящем растворителе и превращать жидкие среды в твердообразные (в гели). Полимеры обладают так же уникальной по эффективности способностью стабилизировать дисперсные системы.

С термином "полимер" логически связан термин "мономер", близкий по смыслу к использованному выше понятию звена полимерной цепи. В химии мономер это низкомолекулярное вещество, молекулы которого, соединяясь в цепь, образуют макромолекулу полимера. Применительно к полиэтилену мономером является молекула этилена C_2H_4 , а звеном образовавшейся цепи (далее – "элементарным звеном") группа $-CH_2-$. В физике полимеров термины "мономер" и "звено" обычно применяются как синонимы, причем, в соответствии с той или иной теоретической моделью полимерной цепи, звеном может считаться участок цепи, состоящий из нескольких элементарных звеньев.

Здесь, как и в ряде других случаев, приходится останавливаться на вопросах терминологии, а зачастую и модифицировать термины потому, что

современная коллоидная химия это и химия и физика и механика и технология дисперсных систем. Каждое из этих направлений выстраивалось в значительной мере независимо одно от другого и включение принятых в них понятий в одну общую научную дисциплину невозможно без определенной перестройки терминологии.

12.2 Гибкость и форма макромолекул

Молекулы полимеров, в отличие от молекул обычных органических веществ, в том числе типичных ПАВ, не имеют определенного геометрического размера. Это обусловлено гибкостью длинных молекул. Различные участки гибкой полимерной молекулы сильно переплетены между собой, так что в целом она имеет форму клубка. Вследствие теплового движения участков цепи размер и конфигурация клубка непрерывно изменяется, поэтому геометрические характеристики таких молекул (размер, объем и т.д.) являются среднестатистическими величинами. В частности, размер полимерной молекулы характеризуется величиной среднеквадратичного расстояния R между ее концами.

Простейшим с точки зрения математического описания является представление макромолекулы как свободно-сочлененной цепи, состоящей из N_1 одинаковых звеньев длиной l_1 каждое. Звенья такой цепи имеют неограниченную подвижность и лишены телесности, т.е. не создают препятствий движению других звеньев и не накладывают ограничений на их расположение. Единственным ограничением является связанность всех звеньев в единую, неизменную последовательность. Среднестатистическое расстояние R_0 между концами свободно-сочлененной цепи совпадает со среднеквадратичным смещением частицы (молекулы) при ее случайных (броуновских) блужданиях за N_1 одинаковых по длине l_1 шагов:

$$R_0 = l_1 N_1^{1/2} \quad (12.1)$$

Эта формула (12.1) является точной, если на взаимное расположение звеньев макромолекулы не накладываются упомянутые выше ограничения. Клубок,

образованный свободно-сочлененной цепью, называется идеальным или гауссовым, а представление полимерной молекулы в виде такого клубка – стандартной гауссовой моделью макромолекулы. Название модели связано с именем Гаусса, поскольку его закон нормального распределения случайных величин относится и к распределению молекул по всем возможным случайным размерам клубков со средней величиной, определяемой формулой (12.1).

Реальная полимерная цепь не является свободно-сочлененной. Ее звенья так или иначе, ограничены в движении. Ограничения порождаются разными причинами, в том числе непроницаемостью (телесностью) звеньев, неизменностью химического строения при любых изменениях конфигурации молекулярной цепи. Существует ряд моделей строения полимерных молекул, учитывающих наличие ограничений в подвижности их звеньев. Одни модели базируются на незыблемости некоторых свойств молекул, определенных их химизмом. Другие игнорируют химическую природу молекул, а точнее, “прячут” ее в численное значение некоторого физического свойства макромолекулы. Таковой является персистентная модель - одна из наиболее продуктивных.

Суть ограничений, связанных с химическим строением можно понять, изучая простейший по химическому составу полимер – полиэтилен. Его можно считать высшим членом гомологического ряда предельных углеводородов нормального строения. Химическое строение молекул полиэтилена сохраняет определенные черты строения первого члена этого ряда – метана. Как известно, все четыре атома водорода в этой молекуле равноценны, а это означает, в частности, что их пространственное положение относительно атома углерода одинаково, т.е. они равноудалены один от другого и от атома углерода. Отсюда, по правилам геометрии, следует, что атомы водорода расположены в вершинах тетраэдра, центр которого занят атомом углерода. Наглядно образованную ими фигуру можно представить себе как тетраэдрическую звезду (рис. 12.1). Угол между лучами этой звезды (между любой парой химических связей C-H), он же – валентный угол H-C-H равен приблизительно 109° . Существенно, что величина валентного угла почти не изменяется при замещении атома водорода метильной группой $-\text{CH}_3$, т.е. при переходе к следующему члену гомологического ряда – этану $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$. Иначе говоря, валентный угол C-C-H остается равным 109° . То же самое относится к валентному углу между соседними связями C-C углеродного скелета C-C-C третьего члена ряда – пропана (рис. 12.1) и всех

последующих членов этого ряда углеводородов, в том числе полиэтиленов с разной длиной цепи.

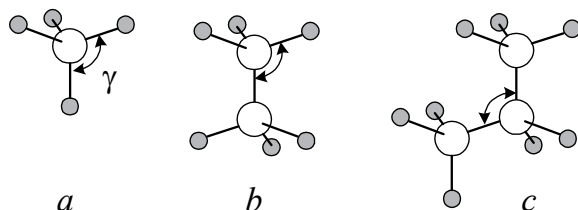


Рис. 12.1

Таким образом, неперменной деталью химического строения полиэтилена является то, что атомы углерода в его цепи (в углеродном скелете) расположены зигзагообразно. Угол между соседними химическими связями скелета остается равным приблизительно 109° и ни при каких условиях и воздействиях на молекулу не может быть заметно изменен без ее разрушения. Следует иметь в виду, что принятый в органической химии способ написания структурных формул подобных соединений не отражает этой важной детали строения молекул. Приведенная выше формула С-С-С углеродного скелета пропана является примером такого упрощенного описания.

Постоянство валентных углов не означает, что углеродный скелет молекулы является жестким и что его конфигурация не может быть в дальнейшем изменена. На самом деле более правильно считать, что полимерная цепь вообще не имеет какой либо одной определенной формы – она непрерывно изменяется под воздействием случайных факторов, каковым является, в первую очередь, тепловое движение звеньев. На любой фазе этого движения валентный угол не может изменяться, поэтому звеньям доступен только один вид движения – вращение вокруг оси, $O-O'$, совпадающей по направлению с соседней связью С-С (рис.12.2). Вращение всех звеньев приводит к тому, что цепь изгибается и сильно запутывается как и свободно сочлененная цепь. Наличие определенного валентного угла γ - угла между соседними звеньями цепи делает ее более жесткой и, следовательно, увеличивает среднее расстояние между концами цепи.

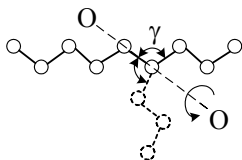


Рис. 12.2

Тем не менее, на мгновенном снимке молекулы ее вид по-прежнему похож на изломанную в пространстве линию или на траекторию броуновского блуждания частицы (рис. 12.3), что позволяет использовать ту же формулу (12.1) и в этом случае, но с некоторыми дополнительными условиями.

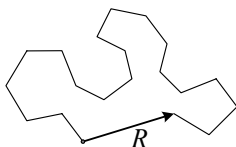


Рис. 12.3

При свободном вращении звеньев и произвольной величине валентного угла

$$R^2 = R_0^2 (1 - \cos \gamma) / (1 + \cos \gamma) \quad (12.2)$$

При свободном вращении звеньев и тетраэдрическом угле $\cos \gamma = -1/3$, так что $R^2 = 2 R_0^2$.

В действительности вращение не является свободным - существует потенциальный барьер вращения ΔU , обусловленный взаимодействием ближайших групп или атомов (заместителей) соседних звеньев полимерной цепи между собой, а так же и с удаленными звеньями. При повороте одного звена цепи относительно другого на угол α расстояние между атомами и их потенциальная энергия $U(\alpha)$ периодически изменяются (рис. 12.4). Разница ΔU максимальной и минимальной величин потенциальной энергии взаимодействия атомов и молекул, присоединенных к углеродному скелету цепи, называется потенциальным барьером вращения и является энергетической характеристикой жесткости полимерной цепи [3].

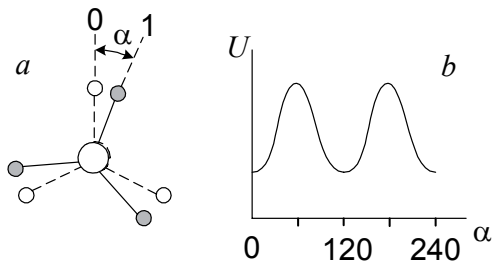


Рис. 12.4

Чем больше потенциальный барьер, тем меньше вероятность w его преодоления, т.е. поворота звена в новое энергетически выгодное положение. Вероятность преодоления потенциального барьера в результате тепловых колебаний звена экспоненциально зависит от его величины:

$$w = \exp(-\Delta U / k_B T) \quad (12.3)$$

При $\Delta U = 0$ и вращение происходит свободно. Увеличение барьера или снижение температуры экспоненциально уменьшает вероятность вращательных переходов звеньев между соседними положениями с минимумом энергии, делая молекулу более жесткой, и увеличивая ее размер:

$$R^2 = R_0^2 [(1 - \langle \cos \gamma \rangle) / (1 + \langle \cos \gamma \rangle)] [(1 + \langle \cos \alpha \rangle) / (1 - \langle \cos \alpha \rangle)] \quad (12.4)$$

Угловые скобки означают усреднение заключенной в них величины. В соответствии с общими принципами статистики

$$\langle \cos \alpha \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \alpha \exp(-U / kT) d\alpha}{\int_0^{2\pi} \exp(-U / kT) d\alpha} \quad (12.5)$$

При $U = 0$ эта формула дает $\langle \cos \alpha \rangle = 0$. Это вполне ожидаемый результат, так как

средняя величина косинуса по всем случайным значениям угла равна нулю. Умеренно большое значение барьера ($\Delta U/k_B T=20$) при периодической зависимости $U=(\Delta U/2)(1-\cos 3\alpha)$ потенциальной энергии от угла дает среднюю величину косинуса угла равную 0,164. Это увеличивает размер молекулы всего лишь в 1,65 раза по сравнению с размером свободно сочлененной молекулы, но куб размера (объем клубка) увеличивается уже в 4,52 раза. В коллоидной химии и химической кинетике обычно не представляют интереса значения потенциальных барьеров (энергий активации процесса) большие нескольких десятков $k_B T$. В этом смысле полимерные молекулы обладают уникальными свойствами: их размер очень сильно изменяется при увеличении безразмерной величины потенциального барьера до величин, исчисляемых сотнями и тысячами. Например, при $\Delta U/k_B T=200$ $\langle \cos \alpha \rangle = 0,664$ и только при $\Delta U/k_B T$ порядка тысяч достигает предельной - близкой к единице величины. Это означает наличие высокой чувствительности полимеров к изменению потенциального барьера или, что то же самое, к изменению температуры в такой области температур, при которой тепловое движение практически “заморожено” и никакие физико-химические процессы практически не идут. Полимерные молекулы сильно реагируют на изменение температуры и в этом диапазоне так как незначительные угловые колебания соседних звеньев статистически суммируются по сотням и тысячам таких звеньев вдоль цепи и дают макроскопически значимые изменения состояния макромолекул.

Сильное влияние на вращательную подвижность звеньев полимерной цепи оказывает взаимодействие полимера с растворителем. В хорошем растворителе звенья цепи сольватируются, т.е. увеличиваются в размере, что создает дополнительные помехи вращению звеньев. В плохом растворителе усиливается притяжение звеньев, что так же затрудняет их вращение. Универсальный метод учета подобных эффектов и основанное на нем количественное описание свойств полимеров и их растворов разработаны П. Флори [4]. Дальнейшее изложение основано на идеях и результатах, приведенных в книгах Гроссберга и Хохлова [1, 2], включающих анализ и развитие теории Флори.

Размер полимерного клубка можно вычислить и по формуле того же типа, что и формула (12.1) для свободно-сочлененной цепи, если полимерную цепь из N_1 звеньев с ограниченной подвижностью эквивалентным образом представить

как цепь из меньшего числа N более длинных, но жестких сегментов с неограниченной подвижностью

$$R = \omega R_0 = rN^{1/2} \quad (12.6)$$

Здесь r - длина одного жесткого сегмента цепи. Каждый такой сегмент состоит из n прежних элементарных химических звеньев (мономеров) длиной l_1 каждое, так что $r=nl_1$, $N=N_1/n$ и контурная длина молекулы $L=l_1N_1=rN$ остается неизменной. Такая характеристика макромолекул введена Куном, Гуттом и Марком и называется куновским эффективным сегментом макромолекулы. Величина $\omega=R/R_0$ характеризует кратность увеличения размера R реальной цепи по сравнению с размером R_0 свободно сочлененной цепи с одинаковой контурной длиной, т.е. одинаковой молярной массой. Эта же величина используется как мера набухания полимерного клубка, например, при растворении полимера. Заметим, что контурная длина L является инвариантной характеристикой макромолекулы по отношению к разным моделям ее строения. Химическим эквивалентом контурной длины является молярная масса полимера.

Физической основой для введения эквивалентных параметров цепи является то, что через некоторое число n реальных звеньев ориентация звена номер $m+n$ теряет какую-либо зависимость от ориентации m -го звена. Взаимная ориентация звеньев характеризуется величиной угла Θ между ними или, что более удобно, косинусом этого угла, поскольку его средняя величина $\langle \cos \Theta \rangle$ при свободном вращении звеньев обладает свойством мультипликативности:

$$\langle \cos \Theta_{1,3} \rangle = \langle \cos \Theta_{1,2} \rangle \langle \cos \Theta_{2,3} \rangle \quad (12.7)$$

где $\Theta_{1,3}$ - угол между первым и третьим звеном, $\Theta_{1,2}$ - угол между первым и вторым и $\Theta_{2,3}$ - между вторым и третьим звеном. Отсчет ведется от звена с произвольным номером m . Соответственно, для участка цепи, состоящего из n звеньев,

$$\langle \cos \Theta(n) \rangle = (\cos \beta)^n \quad (12.8)$$

где $\beta = \pi - \gamma$, причем γ может принимать значения от π до $\pi/2$. Поскольку $\cos \beta < 1$, то $(\cos \beta)^n$ стремится к 0 при увеличении n .

Одно из уникальных свойств полимеров - эластичность можно объяснить в рамках простой гауссовой модели. Эластичность это способность к большим обратимым деформациям. Механические свойства полимеров, как и других упругих материалов, описываются законом Гука, однако наибольшая величина деформации, которую материал способен выдержать без разрушения у полимеров, на несколько порядков больше чем у обычных твердых тел. Предел упругих деформаций стали или стекла составляет несколько процентов, тогда как у эластичного полимера, например каучука, он выражается сотнями процентов. В обычных материалах упругая деформация возникает в результате небольшого (на проценты) изменения межатомных расстояний и углов кристаллической решетки. Очевидно, что эластичность невозможно объяснить таким механизмом деформации. Гигантские величины обратимых деформаций полимерных веществ обусловлены тем, что при действии деформирующего усилия (например, растяжения образца) происходит распрямление молекулярных цепей, а при снятии деформирующего усилия цепи вновь сворачиваются в клубки. Сворачивание в клубки происходит не потому что в распрямленной цепи возникли какие-либо напряжения (типа тех, что появляются в растянутой стальной пружине). Таковые просто отсутствуют. Состояние и распрямленной и свернутой в клубок цепи механически одинаково устойчиво. Не существует сил, которые делали бы предпочтительным одно из таких состояний. Причина сворачивания цепи в клубок иная – вероятностная. Существует один способ так расположить звенья цепи, что бы макромолекула приобрела максимально возможный размер равный ее контурной длине rN . В то же время имеется множество вариантов (порядка 3^N) такого расположения звеньев, при котором расстояние между концами макромолекулы станет равной ее среднестатистической величине $R = l_1 N^{1/2}$. Каждый из вариантов изогнутого состояния реализуется при тепловом движении звеньев с той же вероятностью (частотой) что и единственное состояние предельно вытянутой молекулы,

поэтому растянутый клубок непременно перейдет в одно из многочисленных свернутых состояний под влиянием только лишь теплового движения звеньев.

В рамках гауссовой модели относительное обратимое удлинение полимерного образца может достигать величины $(l_1 N - l_1 N^{1/2}) / l_1 N^{1/2} \sim N^{1/2}$, превышающей тысячи процентов. В реальности оно меньше из-за перепутанности клубков соседних молекул и звеньев одной молекулы внутри своего клубка. Это так называемые стерические эффекты или проявления объемного взаимодействия, т.е. ограничения числа возможных конфигураций цепи из-за того, что звенья занимают определенный объем и он становится недоступным для размещения других звеньев.

Вероятностный механизм эластичности может быть истолкован термодинамически. Такая возможность основана на связи между вероятностью w того или иного состояния системы и ее энтропией S . Эта связь устанавливается фундаментальным законом Больцмана

$$S = k_B \ln w \quad (12.9)$$

раскрывающим статистический смысл энтропии. Здесь w – термодинамическая вероятность состояния системы (макромолекулы) – число микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние системы. Применительно к полимерной молекуле макросостояние – это состояние с некоторым определенным размером клубка (расстоянием между концами молекулы), а микросостояние молекулы – некоторое одно конкретное взаимное расположение ее звеньев. Как уже отмечалось, предельно вытянутому макросостоянию присуще только одно микросостояние и, следовательно, равная нулю энтропия, а статистически устойчивому макросостоянию клубка около 3^N микросостояний и энтропия порядка kN . Соответственно этому свернутые в клубки макромолекулы имеют минимальную свободную энергию $F = U - TS$, а растянутые – максимальную, что и определяет термодинамически выгодное состояние молекул полимера в отсутствии механических напряжений в нем. Здесь U – потенциальная энергия взаимодействия полимерных звеньев, которая, кстати, равна нулю для модели свободно-сочлененной цепи. Следует иметь в виду, что энтропия, определяемая формулой (12.9) представляет только ее

конфигурационную часть (на одну макромолекулу). Энтропия полимерного вещества включает в себя еще и ее классическую составляющую, связанную с различными комбинациями взаимного расположения молекулярных клубков. Последнее не меняется при упругих деформациях и может не учитываться. Подчеркивая доминирующую роль энтропии, говорят, что упругость полимерных материалов имеет энтропийную природу, а каждая полимерная молекула представляет собой энтропийную пружину.

Величина потенциального барьера вращения определяется химической природой атомов и молекул, связанных с углеродным скелетом полимерной цепи. Она минимальна если это атомы водорода и растет при их замещении более тяжелыми элементами или остатками органических молекул. В поливинилхлориде часть атомов водорода замещена на хлор, в поливиниловом спирте – на гидроксильные группы. Чем полярнее или массивнее заместители водорода, тем больше потенциальный барьер вращения и жестче полимерная цепь. Так поливиниловый спирт – это твердое хрупкое вещество, тогда как полиэтилен – мягкий, умеренно эластичный материал.

Особого внимания заслуживают полиэлектролиты – полимеры, в которых часть заместителей водорода представляет собой остатки кислот, оснований или солей, сохраняющих способность диссоциировать. Типичным представителем полиэлектролитов является желатин. В его составе содержатся карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и аммонийное основание $-\text{NH}_3\text{OH}$. В кислой среде преимущественно диссоциирует аммонийное основание и звенья полимерной цепи приобретают положительный заряд. В щелочной среде преобладает кислотная диссоциация желатина и полимерные цепи приобретают отрицательный заряд. В нейтральной среде (точнее в изоэлектрической точке полиэлектролита) в равной мере диссоциируют кислотные и основные группы, макромолекула в целом электронейтральна, но вдоль цепи чередуются положительно и отрицательно заряженные звенья. Очевидно, что электрическое состояние полимерной цепи сильно влияет на ее конфигурацию: при одноименном заряде звеньев клубок разбухает вследствие электростатического отталкивания звеньев и цепь распрямляется (рис. 12.5a). В изоэлектрическом состоянии противоположно заряженные звенья притягиваются и цепь сворачивается в плотный клубок (рис. 12.5b). Таким образом, состояние молекул

полиэлектролита в растворе регулируется концентрацией водородных ионов в среде, т.е. величиной pH раствора.

Один из наиболее распространенных типов полиэлектролитов это полимерные кислоты. Они, как и обычные высшие органические кислоты, практически не растворимы в воде. Однако, соли щелочных металлов этих кислот хорошо растворимы, поэтому возникает возможность, регулируя pH раствора (подщелачивая его) изменять растворимость полимера от нулевой величины до неограниченной растворимости и свойства растворов.

Большое разнообразие химических факторов, влияющих на состояние макромолекул, делает актуальным создание такой модели полимерной молекулы, которая могла бы все их учесть с помощью некоторого универсального свойства молекулярной цепи. Этому требованию отвечает персистентная модель. Ее суть в том, что полимерная молекула представляется в виде однородной истинно упругой тонкой нити. Под "истинной" упругостью подразумевается способность сопротивляться любым деформациям изгиба, т.е. в отсутствие деформирующих усилий истинно упругая нить имеет форму прямой линии. Применимость персистентной модели к реальным макромолекулам обусловлена тем, что в большом по сравнению с размером элементарного звена масштабе не видны детали химической структуры цепи и длинная молекула полимера действительно выглядит как однородная нить. Природы упругости нити не имеет при этом значения. На молекулярном уровне она может объясняться потерей вращательной подвижности звеньев из-за большой величины потенциального барьера вращения, что иллюстрируется приведенной в комментарии к формулам (12.4), (12.5) оценкой размера клубка.

На упругую нить похожа и двойная спираль молекулы ДНК. На больших масштабах ее спиральная структура не заметна и она представляется в виде сплошной упругой нити. Сопротивление изгибу таких молекул имеет ту же природу, что и у обычных твердых веществ. Небольшой изгиб, обусловленный, например, малым изменением валентных углов между соседними звеньями цепи складывается при большом числе звеньев и превращает молекулу в упругую гибкую нить. Свойство такой макромолекулы вполне аналогичны свойствам длинного запутанного мотка стальной проволоки – если закрепить один конец мотка, то второй можно перемещать в любом направлении почти без усилий на расстояния порядка диаметра клубка. Иначе говоря, концы достаточно длинного

участка упругой нити могут ориентироваться один относительно другого произвольным образом и изменять свою ориентацию практически без приложения внешних усилий, т.е. в результате своего теплового движения.

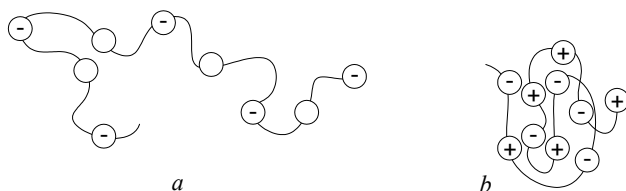


Рис. 12.5

Минимальная длина l_p участка цепи, на котором ориентация одного участка цепи перестает зависеть от ориентации другого, называется персистентной длиной цепи. Грубо говоря, персистентная длина это минимальная длина участка цепи, который можно согнуть на 180° почти не прилагая усилия (рис. 12.6), т.е. за счет тепловых флуктуаций формы цепи. С математической точки зрения более удобно иное количественное определение этой величины. Оно основано на соотношении (12.7), которое применимо и к изотропной упругой нити. Изотропность означает, что сопротивление изгибу не зависит от направления изгиба. Цепь со свободным вращением обладает изотропной упругостью энтропийной природы.

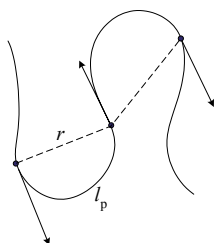


Рис. 12.6

Экспоненциальная функция обладает мультипликативными свойствами, т.е. $\exp(a+b)=\exp a \exp b$. Из сопоставления этого выражения с формулой (12.7) следует, что за счет тепловых флуктуаций цепи, косинус угла между концами участка цепи нарастает экспоненциально с увеличением длины l участка:

$$\langle \cos \Theta(l) \rangle = \exp(-l/l_p) \quad (12.10)$$

Персистентной длиной ("экспоненциальной") считается расстояние l_p вдоль цепи, на котором средняя величина косинуса угла между направлениями начала и конца участка убывает в e раз. Иначе говоря, это расстояние на котором среднее значение угла достигает величины равной $\arccos(1/e) \approx 80^\circ$. Тогда участки цепи расположенные на расстояниях 2-3 персистентных длин оказываются практически независимыми в отношении их взаимной ориентации. Но это означает, что поведение упругой нити становится таким же как поведение свободно-сочлененной цепи и что размер и другие свойства клубка из длинных упругих нитей описывается теми же формулами (12.1), (12.6). Различие лишь в том, что вместо реальных значений длины l_1 и числа N_1 элементарных звеньев или эффективных звеньев Куна макромолекулу следует представить в виде последовательности прямолинейных жестких участков (сегментов) длиной порядка r , соединенных в свободно-сочлененную цепь (рис. 12.6). Достоинство куновского сегмента, как характеристики макромолекулы, в том, что он является экспериментально определяемой величиной. Действительно, контурная длина L молекулы (молярная масса полимера) считается известной, а размер клубка R можно найти экспериментально, например, по интенсивности рассеяния света или по вязкости раствора полимера и тогда r вычисляется из формулы (12.6). Однако, длина куновского сегмента не имеет четкого физического смысла. Например, контурная длина цепи L не равна произведению rN длины куновского сегмента на их число. Она равна произведению длины дуги плавно изогнутой макромолекулы на число сегментов Куна, если куновские сегменты являются хордами, соединяющими начало и конец соседних изогнутых участков цепи. Можно настаивать и на том, что контурная длина молекулы просто равна сумме длин ее куновских сегментов и исходя именно из этого определять число

эффективных сегментов в упругой гибкой цепи. Однако такое произвольное разбиение плавно изгибающейся молекулярной цепи на прямолинейные жесткие сегменты выглядит сомнительно с позиций физики и химии макромолекул. Понятно, что прямая, соединяющая концы изогнутого участка цепи, короче его контурной длины и потому длина эффективного жесткого сегмента отличается от персистентной длины (рис. 12.6). Соотношение между ними зависит от степени изгиба участка цепи и потому не выражается какой либо простой формулой. В сущности, персистентная длина и длина куновского сегмента применяются параллельно и независимо как две разные величины, характеризующие гибкость макромолекулы. Напомним, что персистентная длина имеет четкий физический смысл, что важно для построения теории полимерных веществ, а вторая доступна экспериментальному определению. Количественная же разница этих альтернативных характеристик гибкости полимерных цепей невелика и практически не зависит от химической природы полимера. Размер куновского сегмента приближенно в два раза больше "экспоненциальной" персистентной длины и меньше показанной на рисунке 12.6 180-градусной длины.

Используя гибкость как физико-химическую характеристику полимерных молекул следует иметь в виду, что это понятие заимствовано из механики и обязывает нас описывать поведение макромолекул в терминах и понятиях механики упругих деформаций (изгиба). Основой такого описания является обобщенный закон Гука: напряжение пропорционально деформации, а коэффициент пропорциональности – модуль упругости (в данном случае на изгиб) и является характеристикой деформируемого материала (или тела). Прежде чем записать этот закон в виде формулы отметим, что пропорциональность напряжения и деформации имеет место только при небольших деформациях материала, но они могут суммироваться и приводить к большим деформациям тела. Поясним на примере стальной упругой нити (стержня) различие в понятиях "материал" и "тело". Сталь – это материал и он не может выдерживать больших упругих деформаций, а стержень – это тело и его деформация может быть большой благодаря суммированию по длине стержня малых деформаций его коротких отрезков, рассматриваемых как небольшие образцы материала. Такой же подход применим и к полимерным молекулам, с той разницей, что имеет смысл говорить только о небольших участках молекулярной цепи вместо "небольших образцов материала" и о модуле

упругости цепи, а не о модуле упругости материала. Разумеется, что деформации этих малых участков полимерной цепи остаются небольшими даже при больших деформациях клубков, что и обеспечивает применимость закона Гука.

Второе необходимое замечание связано с тем, что в качестве меры деформированности должна выбираться такая величина, которая не изменяется при изменении размеров образца, в данном случае - контурной длины молекулы или контурной длины достаточно большого участка цепи. Другое требование к выбору меры деформированности продиктовано тем, что она должна быть безразмерной величиной. При деформациях сдвига, растяжения (сжатия), кручения то и другое требование совместимы и даже одно вытекает из другого, а в случае изгиба эти требования, к сожалению, не совместимы. Если отдавать предпочтение независимости деформации от размера тела, то таковой становится кривизна χ изогнутого участка тела (нити, стержня). Закон Гука для деформации изгиба длинной упругой нити (стержня) может быть тогда записан в следующем виде:

$$F = G_r \chi \quad (12.11)$$

где G_r – модуль упругости нити с размерностью энергии (нити, а не материала, из которого она изготовлена!) и F – сила, приложенная к концу деформируемого участка. Согласно этому закону сила, обеспечивающая заданную величину деформации, не зависит от длины нити. Может показаться, что такая закономерность противоречит интуитивно угадываемой зависимости: чем длиннее упругий стержень, тем легче он поддается деформации. В действительности противоречия здесь нет. Интуитивные представления возникают на основе восприятия деформации, как величины отклонения конца стержня от начального положения. Отклонение действительно растет с увеличением длины стержня, но кривизна при этом остается такой же, как и при деформации короткого стержня той же силой. Здесь и далее предполагается, что кривизна постоянна вдоль нити, т.е. при изгибе в одной плоскости нить или ее участок имеет форму дуги окружности. Напомним, что кривизна χ линии при ее изгибе в плоскости есть величина обратная радиусу кривизны линии, в данном

случае - радиусу R окружности, частью которой является дуга: $\chi=l/R$. Длина l отрезка дуги, величина угла γ между направлениями его начала и конца и радиус кривизны R связаны формулой геометрии:

$$l=\gamma R \quad (12.12)$$

При решении различных задач, связанных с гибкостью полимерных цепей могут быть полезны некоторые геометрические соотношения для упруго изогнутой нити, приводимые ниже. Предполагается, что один конец нити (стержня) жестко закреплен в начале координат, причем координата X направлена параллельно направлению закрепленного конца, а координата Y – перпендикулярно ему в плоскости изгиба нити (рис. 12.7).

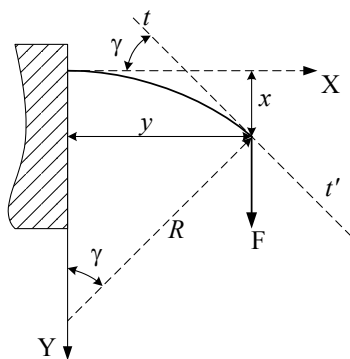


Рис. 12.7

Положение свободного конца нити задается его координатами x , y и углом γ между направлением свободного конца нити и осью X . Этот угол совпадает с углом между двумя радиус-векторами R , проведенными из центра кривизны (центра окружности, частью которой является линия изогнутой нити) в начало и конец нити, что непосредственно ведет к формуле (12.12). При этих условиях

$$x=R\sin\gamma, \quad y=R(1-\cos\gamma) \quad (12.13)$$

Длина пути ds , который проходит свободный конец нити при увеличении угловой меры деформации γ на величину $d\gamma$ выражается очевидным образом через соответствующие приращения dx и dy координат конца, т.е. $ds=(dx^2+dy^2)^{1/2}$, что после нахождения и подстановки производных $dx/d\gamma$ и $dy/d\gamma$, дает:

$$ds=(l/\gamma)[1+(1-2\cos\gamma)/\gamma^2-(2\sin\gamma)/\gamma]^{1/2} d\gamma \quad (12.14)$$

Длина пути здесь выражена через длину дуги l , так как она остается постоянной при увеличении изгиба дуги. Расстояние δ по прямой между концами дуги равно $2R \sin(\gamma/2)$ или $\delta=2(l/\gamma) \sin(\gamma/2)$.

Следует иметь в виду, что в действительности форма упруго изогнутой нити отличается от формы дуги окружности [5], причем степень отличия зависит от условий на концах нити (стержня). Приведенные соотношения могут использоваться для количественных оценок свойств молекул, но их нельзя применять для аналитического (в смысле математического) исследования проблемы. Кроме того, ими, как впрочем, и точными формулами, не следует пользоваться для получения соотношения между длиной куновского сегмента и персистентной длиной участка цепи, поскольку последняя выражается через среднестатистическую величину угла γ между концами цепи.

В общем случае гибкая нить может быть изогнута одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Важный и простой примером такого изгиба демонстрирует винтовая линия. Ее удобнее представлять как нить, намотанную с шагом B на поверхность цилиндра радиусом A . Если ось Z декартовых координат XYZ совместить с осью цилиндра и начало нити закрепить на оси X в точке $x=A, y=0, z=0$, то уравнение этой линии будет: $x=A\cos\phi, y=A\sin\phi, z=B\phi/2\pi$. Угол ϕ цилиндрической системы координат отсчитывается от оси x . Радиус кривизны винтовой линии R и ее кривизна χ будут:

$$R=(A^2+B^2)/A, \quad \chi=1/R \quad (12.15)$$

Не представляет так же труда вычисление расстояния δ между двумя точками на винтовой линии. Если одна из них совпадает с началом линии, то $\delta = A[4\sin^2(\phi/2) + (B\phi/2\pi A)^2]^{1/2}$. Винтовые линии представляют особый интерес, поскольку именно такова форма молекул ДНК в двойной спирали.

12.3 Модуль упругости и персистентная длина макромолекулы

Как было показано выше, упругость полимерных клубков имеет тепловую (энтропийную) природу. Это убеждение сложилось при изучении поведения свободно-сочлененной цепи, но, как оказалось, тот же механизм действует и в случае достаточно жестких цепей, наглядно представляемых в виде тонких упругих нитей. Понятием, которое дает возможность единообразно подходить к изучению макромолекул того и другого типа является персистентная длина участка молекулярной цепи. Важно так же, что оно позволяет абстрагироваться от химической природы полимера, упаковывая ее в численное значение персистентной длины, и связать эту универсальную структурную характеристику полимерной цепи с ее механической характеристикой – модулем упругости.

Вернемся к обсуждавшейся выше задаче об упругой нити (стержне) длиной l , один конец которой жестко заделан в опору, на предмет установления связи между силой F , приложенной к свободному концу нити и ее деформацией. Если сила направлена перпендикулярно оси, то при слабом изгибе стержня

$$y = F l^3 / 3EI \quad (12.16)$$

Здесь E – модуль упругости материала, из которого состоит стержень, I – момент инерции поперечного сечения стержня. Для круглого стержня радиусом a $I = \pi a^4 / 4$. Как уже отмечалось, существует проблема выбора меры деформированности, удовлетворяющей требованиям безразмерности и инвариантности по отношению к размерам деформируемого тела. Видно, что формула (12.16), взятая из весьма авторитетного источника, просто игнорирует указанные требования в силу их несовместимости и характеризует деформацию

нити (стержня) ее абсолютной величиной – координатой y свободного конца стержня. Подчеркнем, что это именно характеристика деформации стержня, а не материала. Между тем, инвариантная мера деформации необходима, так как без нее невозможно перейти к характеристикам вещества (материала), образующего упругую нить (стержень).

На основании того, что при малой величине деформации $\cos \gamma \approx 1 - \gamma^2/2$, вместо формулы (12.13) можно написать: $y = R\gamma^2/2$ или, после подстановки $\gamma = l/R$, $y = l^2/2R$ или

$$y = (l^2/2)\chi \quad (12.17)$$

где $\chi = 1/R$. Подставив это значение y в (12.16), получим:

$$F = (3EI/2l)\chi \quad (12.18)$$

Сравнивая этот результат с формулой (12.11) находим, что модуль упругости нити (стержня) определенной длины l равен:

$$G_r = 3EI/2l \quad (12.19)$$

Напомним, что характеристикой (модулем упругости) материала, из которого изготовлен стержень, является величина E . Характеристикой упругости стержня (нити), не связанной с его длиной, является величина $3EI/2$. Мы вынуждены параллельно использовать термины "нить" и "стержень", поскольку первый в большей мере эквивалентен терминам "макромолекула" или "цепь из молекул", тогда как второй более уместен при построении механического аналога полимерной цепи, основанном на понятиях механики сплошных деформируемых сред, типа модуля упругости E . Здесь уместно провести некоторые численные оценки упругости нити. Возьмем за основу типичные свойства металла. Его модуль упругости E равен по порядку величины 10^{12} Н/м². Представим отрезок длиной l молекулярной цепи как сплошной металлический стержень с вполне реалистичным радиусом $a = 10^{-10}$ м. Тогда $I = (\pi/4)10^{-40}$ м⁴ и упругость цепи на

единицу ее длины $3EI/2$ будет равна приблизительно 10^{-28} Нм². Для оценки правдоподобности этого значения целесообразно перейти от силовой к энергетической характеристике деформации. Потенциальная энергия деформации W получается интегрированием элементарной работы dW перемещения, равной Fdy , по всему пути перемещения конца стержня y от 0 до конечного значения y . Поскольку сила выражена формулой (12.11) как функция кривизны отрезка цепи, то и перемещение нужно выразить через ту же величину. Согласно (13) имеем $dy=(l^2/2)d\chi$ и $dW=(3EI/l/4)\chi d\chi$. После интегрирования получаем: $W=(3EI/l/8)\chi^2$. Выделив здесь величину модуля упругости стержня $G_r=3EI/2l$, находим:

$$W= G_r (l^2/4)\chi^2 \quad (12.20)$$

Средняя величина потенциальной энергии, запасаемой в изогнутых фрагментах молекулярной цепи, равна, очевидно, средней энергии их теплового движения $k_B T$. Для отрезка цепи персистентной длины l_p среднее значение угла γ между направлениями начала и конца отрезка, равно, как отмечалось ранее, примерно 80° или $\pi/2, 1 \approx 3/4$. Обозначим эту величину как γ_p . Выразив через нее радиус кривизны R_p , длину персистентного отрезка цепи $l_p = \gamma_p R_p$ и сделав в формуле (12.20) замены $\chi = 1/R_p$, $W = k_B T$, получим выражение для расчета радиуса кривизны R_p персистентного участка цепи:

$$R_p = 3EI\gamma_p / 8 k_B T \quad (12.21)$$

При указанных выше численных значениях $3EI/2$ и γ_p получаем $R_p \approx 10^{-8}$ м, что вполне правдоподобно. Если принять для "материала", из которого "изготовлена" макромолекула, значение модуля упругости E , на порядок меньшее чем у металла, то получим радиус изгиба R_p персистентного участка цепи на уровне 10^{-9} м, что вероятно близко к нижнему физически приемлемому значению этого параметра. Через него легко выражается длина персистентного участка

$$l_p = \gamma_p R_p \quad (12.22)$$

которая примерно в полтора раза больше радиуса кривизны.

В рассмотренной механической модели гибкой макромолекулы ее химическое строение и структура зашифрованы в значении некоего условного модуля упругости "материала", из которого "состоит" молекула. Очевидно, что значение этого модуля далеко не одно и то же, что и значение модуля упругости реального полимера, например, полиэтилена. В то же время можно ожидать совпадение условного и реального модулей упругости, если в полимерном материале все молекулярные цепи ориентировать параллельно и измерить его упругость на изгиб в направлении перпендикулярном ориентации цепей. Известно, что именно таким путем получают полимерные материалы, превосходящие по прочности сталь. Однако, даже при полном успехе на этом направлении, не теряет актуальности задача построения физической модели упругости цепи. Наиболее простая и наглядная физическая модель упругой цепи получается, если по ней распределены электрические заряды, что характерно для макромолекул полиэлектролита. При этом достаточно учесть только влияние заряда на свойства цепи, а ее основа – незаряженная цепь может считаться идеальной гауссовой цепью, обладающей только упругостью энтропийной природы.

12.4 Гибкость молекул полиэлектролита

Пусть на отрезке цепи макромолекулы длиной l равномерно, с шагом b размещены заряды величиной q (рис.12.8). Заряды экранированы ионной атмосферой и радиус экранирования равен r_D , причем выполняется соотношение $b \ll r_D \ll l$. Потенциальная энергия взаимодействия любой пары зарядов $U_1 = q^2 \exp(-r/r_D) / \epsilon \epsilon_0 r$ определяется расстоянием r между ними по прямой. При изгибе цепи уменьшается расстояние между зарядами и увеличивается энергия их отталкивания. Полная энергия некоторого выделенного заряда получается умножением его заряда на суммарный электрический потенциал частично экранированного поля всех зарядов цепи. Для нахождения электростатической энергии W_e

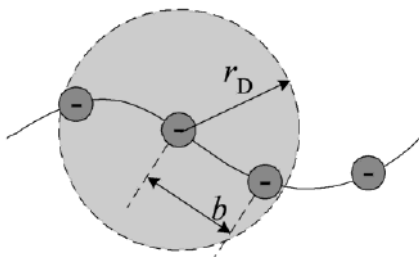


Рис. 12.8

всего отрезка цепи длиной l нужно эту величину умножить на число зарядов на этом отрезке. Кроме того, из потенциальной энергии взаимодействия зарядов изогнутого отрезка цепи нужно вычесть потенциальную энергию тех же зарядов в распрямленной цепи, так как только эта разница ΔW_e дает энергию изгиба. Выполнив соответствующие математические операции, находим

$$\Delta W_e = (1/8) [(qr_D)^2 / (\epsilon \epsilon_0 b^2)] (\gamma^2 / l) \quad (12.23)$$

Поскольку электрическая энергия изгиба, может быть так же выражена через электрическую составляющую G_e модуля упругости цепи с помощью формулы (12.20), то, приравняв правые части формул (12.20) и (12.23), получим уравнение

$$G_e (l^2/4) \chi^2 = (1/8) [(qr_D)^2 / (\epsilon \epsilon_0 b^2)] (\gamma^2 / l)$$

для нахождения электрической составляющей модуля упругости нити. Предварительно необходимо перейти к одинаковой мере деформации в левой и правой части формулы, выполнив замену $\chi = \gamma / l$, что дает $G_e l^2/4 = (1/8) [(qr_D)^2 / (\epsilon \epsilon_0 b^2)] l$ и, следовательно,

$$G_e = (qr_D)^2 / (2\epsilon \epsilon_0 b^2 l) \quad (12.24)$$

В силу отмеченных ранее особенностей деформации изгиба модуль упругости зависит от длины l деформируемого участка цепи.

Персистентная длина l_p заряженной цепи получается из формулы (12.23), если в ней потенциальную энергию изгиба ΔW_e приравнять энергии теплового движения $k_B T$ участка изогнутой цепи, т.е. принять, что

$$k_B T = [(qr_D)^2 / (8\epsilon\epsilon_0 b^2)] (\gamma_p^2 / l_p) \quad \text{при} \quad l_p = l \quad \text{и} \quad \gamma_p = \gamma.$$

Полагая, как и ранее, что $\gamma_p = 3/2$ и $\gamma_p^2 \approx 2$, получим:

$$l_p = (qr_D)^2 / (4\epsilon\epsilon_0 b^2 k_B T) \quad (12.25)$$

Дебаевский радиус экранирования известным образом выражается через концентрацию c электролита в растворе (моль/литр) $r_D^2 = \epsilon\epsilon_0 k_B T / 2c N_A q^2$. Здесь N_A - число Авогадро. Заряд q ионов в растворе равен (по модулю) заряду звена молекулярной цепи. Подставив эти значения в формулу (12.25) находим [1] персистентную длину заряженной цепи:

$$l_p = (1/8 b^2 c N_A) \quad (12.26)$$

и, попутно, из (12.24) и (12.25) модуль ее упругости:

$$G_e = 2 k_B T (l_p / l) \quad (12.27)$$

При $l = 10^{-8}$ м, $c = 10^{-5}$ моль/литр (это довольно чистый по ионным примесям раствор) $l_p = 10^{-7}$ м, что вполне разумно. Кстати, радиус экранирования r_D имеет при этих условиях тот же порядок величины. С уменьшением концентрации электролита c персистентная длина растет сильнее (как $1/c$) чем радиус экранирования (он растет как $1/c^{1/2}$) и соотношение между этими величинами становится ближе к соотношению $r \ll r_D \ll l$ принятому при выводе формул (12.23)-(12.27). Напомним, что здесь l – произвольный участок цепи, достаточно протяженный по сравнению с персистентной длиной, в том числе можно принять, что $l = L$.

12.5 Модуль упругости полимерных материалов

Выше были рассмотрены упругие свойства молекулярных цепей, запутанных в клубки под действием хаотичных по величине и направлению импульсов теплового движения. Для описания макроскопического проявления упругости полимерного материала, необходимо выяснить реакцию клубка на вполне определенную по величине и направлению силу, например, растяжение клубка. Деформирующее усилие, приложенное к образцу, равномерного распределяется между всеми клубками, находящимися в сечении образца плоскостью, ориентированной перпендикулярно к направлению действия силы. В свою очередь, растягивающая сила f , действующая на один клубок, передается без изменений от одного звена цепи к другому. В состоянии равновесия на концы любого жесткого звена длиной r действуют равные и противоположно направленные силы. Направление оси звена в общем случае не совпадает с направлением действующей силы и составляет с ним угол β , поэтому на каждое звено действует момент сил $\mu = fr\sin\beta$, стремящийся совместить ось звена с направлением действия силы (рис.12.9). В состоянии теплового равновесия этому препятствует только тепловое движение звеньев.

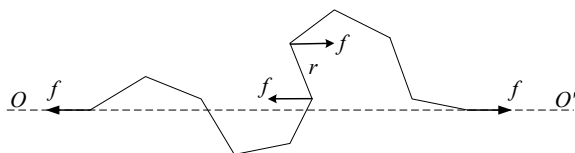


Рис. 12.9

Описанная выше ситуация полностью совпадает с ситуацией, создаваемой действием магнитного поля на взвесь частиц, обладающих постоянными магнитными моментами. В том и другом случае результат воздействия хорошо известен: среднее значение $\langle \cos\alpha \rangle$ косинуса угла α между направлением поля (силы) и оси магнитного момента (звена) равно функции Ланжевена от аргумента $fr/k_B T$, представляющего собой отношение потенциальной энергии звена fr в поле ориентирующей силы f к энергии теплового движения звена $k_B T$:

$$\langle \cos \alpha \rangle = \text{cth}(fr/k_B T) - k_B T / fr \quad (12.28)$$

Здесь $\text{cth}(fr/k_B T)$ - гиперболический котангенс аргумента $fr/k_B T$. Вся правая часть формулы (12.28) это функции Ланжевена $L(x)=\text{cth}(x)-1/x$ от аргумента $x=fr/k_B T$, дающая среднее значение косинуса угла между направлением оси дипольного момента и направлением действующего на него поля. При малых значениях аргумента $L(x) = x/3$, а при больших $L(x) = 1$. Применительно к звеньям цепи последнее означает, что при достаточно большом растягивающем усилии ($fr/k_B T \gg 1$) все звенья ориентированы параллельно направлению усилия и, следовательно, клубок растягивается в прямую цепь длиной Nr . При промежуточных значениях силы удлинение R клубка

$$R = Nr L(fr/k_B T) \quad (12.29)$$

А при малой величине усилия ($fr/k_B T \ll 1$) $L(fr/k_B T) = fr/3k_B T$ и тогда

$$R = (Nr^2/3k_B T) f \quad (12.30)$$

Эта формула позволяет определить модуль упругости G_G клубка и полимерного материала в целом при деформации растяжения материала в пределах выполнения закона Гука, т.е. пока деформация R растёт пропорционально напряжению:

$$G_G = 3k_B T / Nr^2 \quad (12.31)$$

При большой величине усилия зависимость деформации от напряжения становится нелинейной - темп удлинения замедляется, оно достигает (в пределе при $fr/k_B T = \infty$) максимально возможной величины $Nr=L$ и далее практически не меняется при увеличении деформирующего усилия (рис.12.10). Одна из особенностей полимерных материалов заключается в том, что нелинейная (не гуковская) часть деформации может на порядок превышать величину линейной части деформации. В обычных твердых материалах эти виды деформации близки

по величине, что обусловлено различным механизмом деформации полимеров и кристаллических материалов.

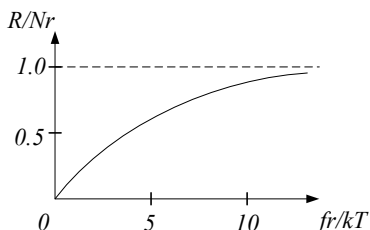


Рис. 12.10

В приведенных выше формулах величина r - это длина куновского сегмента, R означает не размер, а удлинение клубка. Гауссов клубок очень рыхлый и легко деформируется даже слабыми силами, так что его размер становится много больше размера R_0 невозмущенного клубка и потому разница между удлинением клубка и его размером становится несущественной. Сильная деформация клубка не означает, что происходит сильная деформация его персистентных участков. Последняя может оставаться очень малой. Здесь полезно иметь в виду аналогию между молекулярным клубком и клубком жесткой стальной проволоки. В данном случае нет смысла искать инвариантную по отношению к размеру клубка меру деформации, так как именно он и является основным параметром, определяющим податливость полимерного материала обратимым деформациям.

12.6 Особенности растворения полимеров

Как уже отмечалось, одно из свойств, присущих исключительно полимерам, является их способность набухать в подходящем растворителе. Набухание – это увеличение объема V или массы M образца полимера за счет всасывания в образец растворителя. Это достаточно длительный процесс (часы, сутки). Если ограничить объем образца, поместив его в пористый сосуд, проницаемый только для растворителя, то возникает давление набухания. Его величина может достигать нескольких атмосфер. Мерой набухания является степень набухания $\nu = (V - V_0)/V_0$ или $(M - M_0)/M_0$. Объем и масса набухшего

образца может в десятки и сотни раз превышать их первоначальное значение. Растворение полимера становится возможным только после его достаточно сильного набухания. Что касается выбора подходящего растворителя, то он производится исключительно эмпирическим путем. Принцип "подобное растворяется в подобном" остается пока единственным ориентиром в выборе растворителей для полимеров. Понятно, что законы, определяющие связь растворимости и химического строения веществ, для полимеров известны не в большей степени, чем для обычных низкомолекулярных веществ, где ориентируются на тот же принцип подобия. Однако, если известно, что полимер растворим в некотором растворителе (лучше, если в воде), то различные частности, относящиеся к растворимости в этом конкретном растворителе, могут быть представлены достаточно полно и даже исчерпывающе. В частности, применительно к водорастворимым полимерам важным является вопрос о влиянии концентрации водородных ионов (рН раствора) на растворимость и другие свойства растворов полиэлектролитов. К их изучению мы уже подготовлены, рассмотрев ранее влияние заряда макромолекулы на ее гибкость.

Кроме правила "подобное растворяется в подобном" существуют и некоторые общие принципы, которым подчиняется процесс растворения полимеров, вытекающие из законов термодинамики. Как всегда, термодинамический анализ процесса или равновесного состояния системы ничего не объясняет (не для этого создана термодинамика), а лишь констатирует и количественно фиксирует взаимосвязь разных параметров состояния.

Как известно, возможность и направление протекания того или иного процесса определяется изменением свободной энергии системы в этом процессе, а именно: самопроизвольно идут только те процессы, которых ведут к уменьшению свободной энергии системы. Это относится и к процессам набухания и растворения. Обычно они осуществляются в условиях постоянного давления и потому ход этих процессов контролируется изменениями свободной энергии Гиббса (изобарным потенциалом)

$$G=H-TS \quad (12.32)$$

Условие растворения (набухания) сводится к тому, что приращение энергии Гиббса должно быть при этом отрицательным: $\Delta G < 0$ или

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad (12.33)$$

Формально оно в любом случае может быть достигнуто повышением температуры до величины

$$T > \Delta H / \Delta S \quad (12.33T)$$

При отрицательном приращении энтальпии H (экзотермичности процесса) условие выполняется автоматически, если энтропия S при этом не уменьшается, поскольку температура T в шкале Кельвина имеет только положительное значение и она в любом случае оказывается больше отрицательного значения отношения $\Delta H / \Delta S$. Однако и отрицательное изменение энтропии не исключено при растворении полярных полимеров в полярных растворителях (воде). Мы уже имели возможность убедиться, что диссоциация ионогенных групп молекулярной цепи делает ее более жесткой – увеличивает персистентную длину l_p участков цепи. Соответственно этому уменьшается число эффективных свободно-сочлененных звеньев $N = L / l_p$ в цепи с контурной длиной L , а с ним и конфигурационная энтропия полимера $S \sim k_B N$ в растворе по сравнению с энтропией в монокристаллическом состоянии. В таком случае отношение $\Delta H / \Delta S$ положительно и представляет собой некоторую критическую температуру. Растворение становится согласно (12.33T) возможным только при увеличении температуры до величины большей чем критическая. В ряде случаев такая температура недостижима из-за ограниченной термостойкости полимера или растворителя и потому полимер оказывается нерастворимым.

При растворении неполярных полимеров, соответственно в неполярных растворителях, изменение энтальпии обычно невелико в силу того, что энергия взаимодействия звеньев цепи между собой и с растворителем одинаково мала. Для неполярных полимеров характерна высокая гибкость макромолекул. В монокристалле она сильно ограничена стесненностью макромолекул, а при переходе в раствор становятся доступными все возможные конфигурации макромолекул и потому энтропия растворения велика и играет доминирующую роль в контроле

над процессом растворения. Иначе говоря, отношение $\Delta H/\Delta S$ – это малая положительная величина, так что практически при любой технологически приемлемой температуре полимер будет набухать, а возможно и растворяться.

С точки зрения термодинамики растворения плохой растворитель это такой растворитель, который не обеспечивает достижения указанных выше эффектов – сильного увеличения энтропии при растворении неполярных полимеров или заметной убыли энтальпии при растворении или набухании полярных полимеров. То и другое имеет место, если растворитель не обладает достаточно сильным сродством к полимеру, что как раз и случается, если полимер и растворитель сильно отличаются по полярности.

Набухание образца полимера не всегда переходит в его растворение. Обычно слабо набухающие полимеры не растворяются совсем. Примером может служить маслостойкая резина, из которой изготавливаются различные герметизирующие прокладки автомобильных двигателей, древесина, семена растений (гороха, фасоли). Причиной ограниченного набухания часто является наличие поперечных химических связей между соседними макромолекулами. В резинах такие связи создаются вулканизацией каучука.

Хорошо набухающий полимер растворяется хотя бы частично. Внешне растворение выглядит как уменьшение размера набухшего образца после достижения максимальной степени набухания. При частичном (ограниченном) растворении образуются два несмешивающихся раствора полимера – концентрированный и разбавленный, которые между собой не смешиваются. В сущности, это хорошо известный случай ограниченной взаимной растворимости веществ, характерный для многих бинарных смесей жидкостей. Концентрированная полимерная фаза может представлять собой упругий гель, а может находиться и в состоянии более или менее вязкой жидкости. Вследствие малой величины поверхностного натяжения между двумя полимерными фазами одна из них (чаще более вязкая) легко дробится на мелкие капли. Диспергированная фаза двухфазного раствора полимера называется коацерватом.

При полном растворении полимера объем образца так же начинает уменьшаться после достижения максимума и на некоторой стадии насыщения растворителя полимером происходит смешение двух фаз с образованием однофазного раствора. Процесс растворения вместе с набуханием занимает значительное время. Это объективное свойство процессов с участием полимеров,

обусловленное малой диффузионной подвижностью крупных молекул. В производственных условиях стремятся максимально сократить длительность технологического цикла, применяя интенсивное перемешивание, нагревание смеси и тому подобное. При этом создается видимость растворения полимера, тогда как на самом деле равновесное состояние системы за короткое время не может быть достигнуто и она остается гетерогенной. Внешние признаки гетерогенности при этом не заметны, так как по плотности, показателям преломления и другим свойствам частицы диспергированного и разбухшего полимера мало отличаются от свойств среды. Со временем, по мере перехода такой смеси в состояние однофазного раствора ее свойства, в частности вязкость, существенно изменяются. Непостоянство свойств во времени влечет за собой нестабильность технологического процесса и невоспроизводимость свойств получаемого продукта.

12.7 Качество растворителя

Статистическая теория растворов полимеров придает столь важному для физикохимии растворов полимеров понятию "качество растворителя" количественный и достаточно прозрачный физический смысл. Количественное описание качества растворителя введено в теорию П. Флори [4]. Несмотря на ряд упрощающих положений, теория Флори качественно правильно описывает свойства растворов полимеров и является базой для усовершенствования теории. Приводимое ниже изложение основ этой теории чередуется с разъяснениями некоторых соотношений термодинамики и статистической физики растворов [1, 2, 6], важных для понимания теории.

Основным параметром состояния разбавленного раствора полимера является размер молекулярного клубка. Приводившиеся выше данные об этом параметре в основном относятся к состоянию идеального гауссова клубка. Если же ставится задача о влиянии растворителя на состояние полимера, то для ее решения необходимо явно ввести некоторые параметры, характеризующие отклонение клубка от идеальности. Таковым является в первую очередь взаимодействие звеньев цепи между собой, которое фактически предопределено выбором растворителя. Взаимодействие звеньев ведет к тому, что размер клубка становится большим или меньшим, чем размер гауссова клубка. Очевидно, что

если звенья отталкиваются, то это ведет к разбуханию клубка, а если притягиваются – то к сжатию. Эти эффекты в теории количественно характеризуется величиной отношения $\omega = R/R_0$ реального размера R клубка к гауссовому R_0 и называется параметром набухания. Подчеркнем, что это отношение линейных размеров клубков, а не их объемов, которое измеряется экспериментально и выше было определено как степень набухания ν . При желании любую из этих мер набухания можно выразить через другую, но следует иметь в виду, что экспериментально определяемая степень набухания включает в себя не только внутриклубковое набухание, которое характеризуется величиной ω , но и межклубковое набухание, сводящееся к увеличению ширины зазоров между соседними клубками. Даже в отсутствие межклубкового набухания ν не равно относительному приращению объема клубка $\omega^3 - 1$, так как последнее отсчитывается от объема идеального гауссова клубка R_0^3 . В экспериментах по набуханию в растворителе отсчет приращения объема образца полимера ведется от его объема сухого образца. В этом состоянии эффективный размер R_e молекулярных клубков на порядки меньше размера гауссова клубка, так что без межклубкового набухания $\nu = (R/R_e)^3 - 1$. Эффективный размер просто равен $(V_m/N_A)^{1/3}$, где V_m – молярный объем полимера и N_A – число Авогадро. В сухом образце истинный размер молекулярных клубков близок к размеру R_0 гауссова клубка, но эти клубки сильно переплетены, так что плотность полимера оказывается близкой к плотности мономера (жидкого), т.е. к величине порядка 10^3 кг/м^3 , тогда как плотность гауссовых клубков ближе к плотности мономера в газообразном состоянии (порядка 1 кг/м^3).

Равновесная величина параметра набухания ω определяется из условия минимума свободной энергии клубка F , т.е. равенства нулю ее производной по размеру клубка R . Это важно, так как в уравнении, получающемся после приравнивания нулю производной, сократятся постоянные и общие коэффициенты, поэтому энергию системы можно вычислять с точностью до постоянных и коэффициентов.

Свободная энергия клубка представляется в виде суммы ее идеальной части F_G , вычисляемой из свойств гауссова клубка, и энергии F_i взаимодействия звеньев:

$$F=F_G + F_i \quad (12.34)$$

В контексте рассматриваемой задачи о равновесном размере клубка F_G представляет собой работу его растяжения или сжатия. Сила f , необходимая для растяжения клубка до заданного размера определяется формулой (12.30) и тогда, интегрируя элементарную работу деформации $f dR$, получим

$$W_1=3 k_B T R^2 / 2 N r^2 \quad (12.35)$$

Для нахождения свободной энергии сжатия клубка из N жестких куновских сегментов предварительно полезно вычислить величину давления P , которое будет создавать этот клубок, заключенный в сферическую полость диаметром D (рис. 12.11). Размер полости велик по сравнению с длиной сегмента r , но меньше размера R_0 невозмущенного гауссова клубка. Давление создают те звенья цепи, которые соприкасаются со стенками полости и, следовательно, отыскание давления $P = n k_B T / D^3$ сводится к нахождению числа n таких звеньев. Здесь n/D^3 – концентрация "идеального газа звеньев" в полости объемом $V=D^3$.

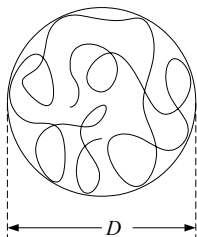


Рис. 12.11

Изогнутую цепь из N звеньев можно разбить на n изогнутых субцепей, расстояние между концами которых как раз и равно D . Число звеньев s в

субцепи связано с расстоянием между ее концами тем же законом $s=(D/r)^2$, что и для всей гауссовой цепи. Поэтому $n=N(r/D)^2$ и

$$P = k_B T N r^2 / D^5 \quad (12.36)$$

А свободная энергия $W = PV$

$$W_2 = k_B T (r/D)^2 \quad (12.37)$$

Для нахождения свободной энергии взаимодействия звеньев снова воспользуемся аналогией между газом и подвижными звеньями цепи. Однако сейчас уже нужно обратиться к законам реального газа. Свободная энергия реального газа из N молекул (у нас – звеньев) может быть представлена в виде так называемого вириального ряда

$$F_1 = N k_B T + B c N k_B T + C c^2 N k_B T + \dots \quad (12.38)$$

представляющего собой разложение функции $F = F(N, c, T, \dots)$ в ряд по степеням концентрации молекул газа c . Первый член ряда – это энергия идеального газа, второй дает энергию парных взаимодействий молекул (звеньев) и потому пропорциональную квадрату их числа $cN = N^2/V$ при произвольном объеме V газа (макромолекулы). Третий член ряда учитывает вклад тройных столкновений частиц. Он становится существенным при больших концентрациях и должен учитываться при сжатии клубка. Постоянные B и C формулы (12.38) называются вириальными коэффициентами разложения (второй и третий коэффициент соответственно, а первый равен 1) и могут быть найдены экспериментально (например, по зависимости давления газа от температуры или концентрации газа) или на основе статистической теории реального газа. Последняя следующим образом определяет величину второго вириального коэффициента:

$$B(T) = (1/2) \int \{1 - \exp[-u(r)/k_B T]\} d^3r \quad (12.39)$$

Здесь $u(r)$ – энергия взаимодействия пары молекул (звеньев), как функция расстояния между ними r и d^3r означает интегрирование по всему объему системы (клубка) или трехкратное интегрирование по расстоянию r . При нулевой величине энергии взаимодействия формула (12.39) дает нулевую величину коэффициента. Если же взаимодействие имеет вид $u(r) = \infty$ при $r \leq a$, где a – радиус молекул, т.е. последние представляются как непроницаемые шары радиусом a , то

$$B \approx \nu, \quad T^* \geq 1, \quad T^* = (T - \Theta) / \Theta \quad (12.40)$$

где ν – объем молекулы (шара). В теории он называется исключенным объемом, так как на эту величину уменьшается пространство, доступное для размещения других молекул. Дополнительное условие $T^* \geq 1$ означает, что другими эффектами взаимодействия (кроме исключения части объема) можно пренебрегать только при достаточно высокой относительной температуре T^* . Величина Θ называется Θ -температурой (тета-температурой), которая и является основной термодинамической характеристикой качества растворителя. Чем она больше, тем хуже растворитель, т.е. тем сильнее следует нагревать раствор для придания ему свойств, подобных взвеси частиц, взаимодействие которых сводится только к упругим столкновениям. При понижении температуры до $T^* \leq 1$ в большей или меньшей степени сказывается влияние сил притяжения, что характерно для плохого растворителя. В этом интервале температур

$$B \approx \nu T^*, \quad T^* \leq 1 \quad (12.41)$$

При $T = \Theta$ эффекты притяжения и отталкивания звеньев компенсируются, так что второй вириальный коэффициент обращается в нуль. Θ – температура и определяется как температура при которой компенсируется притяжение и отталкивание звеньев молекулярной цепи. Следует иметь в виду, что в хорошем растворителе второй вириальный коэффициент B равен (в расчете на одну

молекулу) объему молекулы только если ее действительно можно считать жесткой сферой. Для жестких стержнеобразных куновских сегментов это заведомо не так. Однако важно, что физический смысл величины сохраняется – это по-прежнему исключенный объем. Для стержнеобразных молекул он значительно больше их истинного объема, но, очевидно, не может превышать объема сферы с диаметром равным длине молекулы. Таким образом, всегда имеется возможность оценить физически допустимый диапазон значений второго вириального коэффициента.

При $T \geq \Theta$ согласно (12.35) и (12.38) имеем

$$F = 3k_B TR^2/2Nr^2 + k_B TBN^2/R^3 \quad (12.42)$$

Тогда $dF/dR = 3k_B TR/Nr^2 + 3k_B TBN^2/R^4$ и

$$R^5 = BN^3 r^2 \quad (12.43)$$

или

$$R^5 = BL^3/r \quad (12.43L)$$

где $L = Nr$ - контурная длина цепи.

Вводя сюда параметр набухания $\omega = R/rN^{1/2}$ вместо размера клубка R , находим

$$\omega^5 = BN^{1/2} r^3 \quad (12.44)$$

При дифференцировании выражения (12.42) величины B , N и r считались постоянными, поскольку рассматривалась вариация энергии клубка при его деформировании. Однако формула (44), полученная таким путем, может быть далее использована для анализа влияния упомянутых величин на параметр набухания. Прежде всего, представляет интерес влияние химической природы полимера (гибкости макромолекул) на набухание. Гибкость, а точнее, обратная ей характеристика – жесткость молекулярной цепи характеризуется длиной куновского сегмента r . При фиксированной контурной длине цепи L размер сегмента определяет число звеньев в цепи $N = L/r$ и величину второго

вириального коэффициента B . Жесткий сегмент цепи представим в виде n бусинок диаметром a , плотно насаженных на стержень длиной r . Это частный случай одной из стандартных теоретических моделей макромолекулы, известной под названием "бусинки на нити". Бусинку можно считать геометрическим образом элементарного химического звена полимерной цепи (мономера). Полагая, что исключенный объем v сегмента равен среднему геометрическому истинного объема стержня na^3 и объема r^3 сферы, очерчиваемой его концами, получим $v=(ra^2 r^3)^{1/2}=ar^2$. Здесь учтено, что $n= r/a$. Так как $B= v$ то отсюда находим:

$$B= ar^2 \quad (12.45)$$

Вводя указанные замены в (12.44) находим:

$$\omega^5=aL^{1/2}/r^{3/2} \quad (12.46)$$

Значение r может меняться от $r=a$ для самой гибкой цепи (неполярного полимера в неполярном растворителе) до $r=L$ в самом жестком полимере, молекула которого подобна длинному жесткому стержню. Соответственно этому параметр набухания изменяется от $(L/a)^{1/2}$ до (a/L) . То, что $(L/a)^{1/2} \gg (a/L)$ не значит, что в первом случае (предельно гибких молекул) полимерные клубки разбухают сильнее, чем во втором случае (предельно жестких молекул). Все дело в непригодности параметра набухания ω для сравнения свойств полимеров разной химической природы и для анализа влияния температуры на набухание. То и другое изменяет размер r жесткого сегмента, а, следовательно, и размер $R_0 = (Lr)^{1/2}$ стандартного гауссова клубка, от которого ведется отсчет параметра набухания $\omega = R/R_0$. Нас в большей мере интересует абсолютная величина набухания, т.е. просто размер $R = \omega R_0$ разбухшего клубка, который доступен прямым измерениям. Его величина определяется непосредственно формулой (12.43L), которая после замены B по формуле (12.45) дает

$$R^5 = arL^3 \quad (12.47)$$

При $r=a$

$$R = L(a/L)^{2/5} \quad (12.48)$$

а при $r=L$

$$R = L(a/L)^{1/5} \quad (12.49)$$

Из сравнения рассмотренных предельных случаев следует, что размер клубка растёт с увеличением жесткости молекулярной цепи так как $(a/L)^{1/5} > (a/L)^{2/5}$.

Формула (12.49) дает повод для постановки вопроса: почему линейный размер R жесткой стержневидной молекулы оказался существенно меньше ее истинного размера L . Это несоответствие результата нашим геометрическим представлениям обязано формуле (12.45), вводящей во все уравнения среднестатистический объем звена $v=ar^2$ вместо его геометрического объема $v=ra^2$. Соответственно и полученное значение размера R стержня с фактической длиной L является эффективным в том смысле, что оно соответствует среднестатистическому (исключенному) объему длиной молекулы, который равен R^3 , и является средним между L^3 и La^2 .

Согласно (12.46) при $r \rightarrow L$ значение параметра набухания $\omega^5 \rightarrow (a/L)$ стремится практически к нулю и выходит за пределы изначально предполагавшегося ($\omega \geq 1$) диапазона. При $\omega \leq 1$ следовало бы, согласно (12.41), раскрыть значение второго вириального коэффициента по формуле $B = ar^2 T^*$ вместо формулы (12.45). Это просто добавит дополнительный множитель во все последующие выражения, который частично учтет влияние температуры на коэффициент набухания. В остальном приведенные зависимости размера разбухшего клубка от гибкости макромолекул сохранятся. Подчеркнем, что введение в формулы относительной температуры T^* не может полностью раскрыть ее влияние на размеры клубка, так как она более сложно, чем это предписано формулой (12.41), влияет на состояние клубка: с повышением

температуры прежде всего меняется длина куновского сегмента r , а за ней и величины $\nu = ra^2$ и $R_0 = (Lr)^{1/2}$.

12.8 Вязкость растворов полимеров

Роль полимера во многих случаях сводится к загущению различного рода составов на основе жидкостей. Большая вязкость является одной из самых приметных особенностей полимерных растворов. Объясняется она рассмотренным выше набуханием полимерных клубков. При типичном числе элементарных звеньев в макромолекуле 10^4 и размере звена $3 \cdot 10^{-10}$ м объем R_0^3 клубка в стандартной гауссовой модели составит $2,7 \cdot 10^{-23}$ м и тогда 1 грамм полимера (10^{18} - 10^{19} макромолекул) займет в растворе 27-270 см³. Набухание, обусловленное только тем, что каждое звено занимает некоторый (исключенный) объем, увеличит объем клубков еще в 2-3 раза и тогда на размещение 1 грамма полимера в растворе потребуется не менее 100 см³ растворителя. При этом свободного растворителя почти не остается – он впитается при набухании внутрь клубков. Иначе говоря, при концентрации полимера в растворе порядка 1% массового, доля объема, которую занимают в растворе его клубки, близка к единице, что ведет к очень сильному увеличению вязкости и да же к полной потере текучести - превращению раствора в гель.

Реологические свойства полимерных растворов, во многом сходны с соответствующими свойствами коллоидных растворов. Они изложены в главах 12-14, посвященных структуре и реологии дисперсных систем. Здесь мы рассмотрим наиболее важные специфические вопросы реологии растворов полимеров, используя при этом понятия и соотношения, введенные в упомянутых главах.

Вискозиметрия является универсальным и доступным методом изучения состояния макромолекул в растворе. Если ставится задача такого типа, например, с целью подбора наилучшего растворителя или определения молекулярной массы полимера, то самым надежным способом исключить всевозможные вторичные эффекты (типа структурирования) является исследование разбавленных растворов. Критерии разбавленности полимерных растворов могут сильно отличаться от критериев для растворов низкомолекулярных веществ. Приведенная выше количественная оценка показала, что концентрация 1%

массовый может оказаться очень большой с точки зрения ее влияние на вязкость растворов. Заранее критерии разбавленности обычно неизвестны. С другой стороны работа с сильно разбавленными растворами не обеспечивает требуемой точности измерения вклада полимера в вязкость раствора. По этим причинам практически во всех случаях необходимо исследовать концентрационную зависимость вязкости растворов (находить изотермы вязкости) и затем определять значение констант уравнения изотермы при минимальной концентрации путем экстраполяции изотермы к нулевой концентрации полимера. Отсюда следует, что, во первых, необходимо располагать уравнением изотермы вязкости и, во вторых, коэффициенты этого уравнения должны иметь определенный физический смысл, делающий их значения пригодными для суждения о состоянии полимера в растворе. В качестве такового может выступать формула Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \quad (12.50)$$

где φ – объемная доля, занятая в растворе клубками полимерных молекул и α - коэффициент формы, равный 2,5 при сферической форме клубков (частиц). По поводу применения к полимерным растворам формулы Эйнштейна, относящейся к вязкости коллоидных растворов, следует заметить что основанием для этого могла бы служить непроницаемость молекулярных клубков для потоков жидкой среды. Иначе говоря, должны быть основания считать, что в гидродинамическом отношении полимерные клубки ведут себя как сплошные тела, несмотря на то что, как было показано выше, они могут на 99% состоять из этой самой жидкой среды. Похожая проблема рассматривалась применительно к рыхлым флокулам коагулята, где было показано, что она решается положительно в смысле наличия упомянутых оснований. Определяющее значение при этом имели фрактальные свойства флокул. Классическим примером фрактальных объектов является траектория броуновского движения частиц. Гауссова модель клубка построена на аналогии клубков и броуновских траекторий, поэтому макромолекулы так же являются фрактальными объектами. Формула (12.1) является частным случаем основного соотношения фрактальной геометрии флокул.

$$N=(R/r)^d \quad (12.51)$$

Оно дает связь размера R флокул и числа N частиц в ней. Если положить фрактальную размерность $d=2$, то из него следует формула (12.1), определяющая размер R свободно сочлененной цепи. Таким образом, свободно сочлененной полимерной цепи приписывается фрактальная размерность d равная 2. При ограничении подвижности звеньев размер клубков увеличивается. В рамках гауссовой модели это учитывается путем увеличения размера звена (куновского сегмента), а в рамках фрактальной модели – уменьшением фрактальной размерности при неизменной длине звена. В любом случае фрактальные или гауссовы полимерные клубки являются гидродинамическими аналогами фрактальных флокул и на них распространяются вытекающие отсюда результаты, включая доказательство их непроницаемости для потоков жидкой среды. Подчеркивая это свойство молекулярных клубков, уместно величину φ в уравнении (12.50) называть гидродинамической объемной долей полимера в растворе.

Второе важное обстоятельство, связанное с применением формулы (12.50) к полимерным растворам, заключается в том, что, в отличие от коллоидного раствора, знания рецептуры полимерного раствора – его массовой концентрации c недостаточно для вычисления его гидродинамической объемной доли φ в растворе. В связи с этим в вискозиметрии полимеров в формуле Эйнштейна вынужденно используется массовая концентрация вместо объемной доли полимера:

$$\eta=\eta_0(1+Kc) \quad (12.50c)$$

где $K=\alpha\mathcal{V}$ и \mathcal{V} - удельный (на единицу массы полимера) объем клубков в растворе. Этот параграф и начинался с оценки величины \mathcal{V} (на 1 грамм полимера). В том гипотетическом случае, когда набухание является исключительно межклубковым, растворение не сопровождается увеличением размера клубков и \mathcal{V} является просто величиной $1/\rho$, обратной плотности ρ полимера.

Вискозиметрическое определение константы K сводится к экстраполяции зависимости удельной вязкости $(\eta-\eta_0)/\eta_0 c$ от концентрации полимера c к нулевой величине концентрации:

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 c \quad (12.52)$$

Найденную таким путем величину K традиционно обозначают символом $[\eta]$ и называют характеристической вязкостью полимера. Такая терминология и символика является наследием тех времен, когда еще не была в полной мере осознана связь измеряемых величин с формулой Эйнштейна. Величина характеристической вязкости связана с молярной массой полимера M формулой Куна:

$$[\eta] = Q M^\varepsilon \quad (12.53)$$

где Q и ε - эмпирические константы, определяемые по вязкости растворов полимеров с известными молярными массами. Показатель степени обычно составляет десятые доли единицы, а константа Q - порядка 10^{-4} . Их физический смысл и связь со строением полимера можно установить исходя из отмеченного выше тождества $[\eta] = K$ и стандартной гауссовой или более общей - фрактальной модели молекулярного клубка.

Согласно (12.51), размер клубка $R = r N^{1/\phi}$, тогда объем одного клубка $R^3 = r^3 N^{3/\phi}$, а объем всех n клубков, присутствующих в единице объема раствора, т.е. гидродинамическая объемная доля φ полимера в растворе будет $n r^3 N^{3/\phi}$, причем $n = (c N_A / M)$. В качестве основных характеристик молекулярной цепи введем молярную массу m элементарного химического звена цепи и молярную массу M_K ее куновского сегмента. Для простоты элементарное звено будем считать сферической частицей размером a . Тогда

$$r = (M_K / m) a, \quad N = (M / M_K) \quad \text{и} \quad \varphi = (c N_A / M) (M_K / m)^3 a^3 (M / M_K)^{3/\phi}.$$

Выполнив приведение подобных величин и приняв во внимание, что величина $(m / a^3 N_A)$ есть ни что иное, как плотность полимерного вещества ρ , получим

$$\varphi = (c/\rho) (M_K/m)^2 (M/M_K)^{(3-\Phi)/\Phi} \quad (12.54)$$

Здесь величины сгруппированы так, что они образуют безразмерные комплексы. Подставив полученное выражение в формулу Эйнштейна (12.50) и приняв во внимание формулы (12.50с) и (12.52), находим

$$[\eta] = (\alpha/\rho) (M_K/m)^2 (M/M_K)^{(3-\Phi)/\Phi} \quad (12.55)$$

Приведя этот результат к виду аналогичному формуле Куна (12.53)

$$[\eta] = (\alpha M_K^{3(\Phi-1)/\Phi} / \rho m^2) M^{(3-\Phi)/\Phi} \quad (12.55)$$

находим константы формулы Куна (12.53)

$$Q = \alpha M_K^{3(\Phi-1)/\Phi} / \rho m^2 \quad \text{и} \quad \varepsilon = (3-d)/d \quad (12.56)$$

Полученные соотношения содержат две неопределенные величины M_K и d . В связи с этим распорядиться полученным результатом можно по-разному: 1) Исходить из модели клубка как свернутой свободно сочлененной гауссовой цепи. Это дает основание принять $d=2$, т.е. $\varepsilon=0,5$ и тогда величина M_K останется единственным подгоночным (эмпирическим) параметром, который может быть найден при сопоставлении расчетной и экспериментальной величин $[\eta]$ при известной молярной массе полимера. 2) Считать, что цепь состоит из элементарных звеньев, т.е. принять, что $M_K=m$. В этом случае остается неопределенной величина фрактальной размерности d полимерного клубка, которую так же можно определить экспериментально при известной молярной массе полимера. Для относительно простых полимеров $m \approx 20$ кг/кмоль, $\rho \approx 1000$ кг/м³. При среднем значении d между 1 (абсолютно жесткая цепь) и 2 (абсолютно гибкая цепь) равном 1,5 получим $Q \approx 10^{-4}$ и $\varepsilon = 1$. Экспериментальные данные дают обычно промежуточное между 0,5 и 1 значение показателя степени. Так что

с помощью полученных выражений можно правильно оценить интервал возможных значений констант формулы Куна.

Значения параметров $(M_K/m)=1$ и $d=2$ соответствует предельно гибкому состоянию макромолекул. Вязкость при этом минимальна, так как любое увеличение жесткости (уменьшение d) означает увеличение размера клубков и вязкости соответственно. Однако, типичны ситуации, при которых фактическая вязкость раствора оказывается существенно меньше, чем ее минимально возможное теоретическое значение, вычисленное при указанном выше значении параметров. Это, очевидно, означает, что макромолекулы свернуты в клубки, размер которых меньше чем размер неограниченно (а тем более ограниченно) гибких молекул. Физическая природа уплотнения клубков - аттракционное взаимодействие звеньев цепи. На практике это взаимодействие описывается разными способами, например, с помощью понятий о хорошем и плохом растворителе, с помощью представлений об электростатическом взаимодействии разноименно заряженных звеньев цепи и так далее. В рамках фрактальной модели количественным выражением аттракционного взаимодействия любой природы является увеличение фрактальной размерности полимерных цепей до значений больших чем 2. В предельном случае $d=3$ плотность клубков совпадает с плотностью монолитного полимера. В физике полимеров молекулярные клубки с увеличенной плотностью принято называть глобулами, а растворы с таким состоянием полимерных молекул – глобулярными. С позиций коллоидной химии глобулярные растворы следует относить к гетерогенным системам, т.е. к коллоидным растворам.

Весьма специфические проблемы возникают при построении картины течения концентрированных растворов полимеров. Под концентрированным подразумевается раствор, в котором соседние клубки совмещаются и переплетаются. Любой участок молекулярной цепи при этом проходит сквозь тело клубка другой молекулы. Иначе говоря, молекулярная произвольно изогнутая цепь оказывается заключенной в туннель, повторяющий изгибы молекулярной цепи и потому может двигаться только вдоль этого туннеля как бы сильно он не был изогнут. Картина движения молекулы напоминает движение очень длинного железнодорожного состава в сильно изогнутом туннеле. В системе прямоугольных координат на сильно изогнутых участках туннеля,

направление движения отдельных участков цепи оказывается противоположным (рис. 12.12).

Аналогия с поездом не вполне отражает особенности движения макромолекул по туннелю. Вагоны поезда сцеплены жестко и могут двигаться только все сразу и с одинаковой скоростью. Участки же молекулярной цепи могут удлиняться и сокращаться благодаря гибкости цепи и потому могут передвигаться по очереди. Сначала перемещается один участок, растягивая следующий за ним отрезок цепи. Это перемещение продолжается до тех пор, пока сила упругого натяжения соседнего отрезка не уравнивает силу, вызывающую движение первого участка. За этим следует сокращения упруго растянутого отрезка цепи за счет подтягивания его хвостового конца к головному. Хвостовой конец тянет за собой

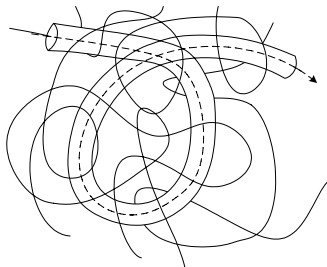


Рис. 12.12

следующий участок цепи и таким образом по ней передается поочередное перемещение ее звеньев. Такое движение напоминает движение рептилии или червя и потому называется рептацией. Диаметр туннеля близок по порядку величины к длине куновского сегмента или к персистентной длине цепи.

Туннель, по которому происходит рептация, существует до тех пор, пока в нем находится полимерная молекула. После того как молекула вышла из туннеля он распадается и начинается формирование новой системы туннелей вокруг каждой макромолекулы. Очевидно, что направления и конфигурации туннелей случайны и потому не каждый из них имеет благоприятную для рептации форму и направление. В движении под действием некоторого деформирующего усилия в каждый момент времени участвует только часть молекул – та, которая случайным образом приобрела благоприятную конфигурацию, т.е. оказалась в

туннеле подходящей формы и направления. Таким образом, поочередность движения распространяется не только на отдельные участки цепи, но и на перепутанные полимерные клубки в целом. Соответственно этому, в рамках модели вязкоупругих жидкостей, полимер или его концентрированный раствор или гель может характеризоваться двумя и более временами релаксации. Одно из них – время проползания макромолекулы через туннель и второе – время формирования нового благоприятного туннеля. Количественное описание вязкоупругой деформации приведено в разделе 11.2 главы “Реология”.

Молекулы полиэлектролита могут иметь заряд, который в пределах туннеля не скомпенсирован зарядом противоионов, если радиус туннеля меньше дебаевского радиуса экранирования r_D . В таком случае при действии электрического поля макромолекулы полиэлектролита приобретут направленное движение к противоположно заряженному электроду. Это движение, как и движение коллоидных частиц, называется электрофорезом. Электрофорез макромолекул полиэлектролита внутри каналов неподвижной полимерной сетки (геля) называется гель-электрофорезом и является важнейшим методом разделения полиэлектролитов на фракции по их молекулярным массам. Он используется для выделения нужных фракций белков, при медицинской диагностике, идентификации личности по составу ДНК и так далее. Возможности гель-электрофореза основаны на том, что электрофоретическая подвижность макромолекул зависит от их размера – молярной массы, контурной длины или числа элементарных звеньев в цепи. Это принципиально отличает гель-электрофорез от обычного электрофореза, поскольку скорость последнего не зависит существенным образом от размера частиц или размера R заряженных клубков (при $R \gg r_D$) в разбавленном растворе. Причины различия в том, что макромолекулы двигаются по извилистым туннелям в матрице геля и поэтому, как оказывается, результирующая движущая сила электрофореза действует только концы молекулярной цепи, тогда как сила сопротивления – на всю цепь и потому чем длиннее цепь, тем меньше ее подвижность.

Электрическая сила $d\vec{f}_e = \sigma E d\vec{l}$, действующая на элемент цепи длиной $d\vec{l}$, совпадает по направлению с электрическим полем. Здесь σ – заряд единицы длины цепи и E – напряженность электрического поля. Так как движение элемента в туннеле возможно только вдоль его оси, то его скорость будет

определяться проекцией силы df_c на локальное направление оси туннеля, т.е. величиной косинуса угла между направлениями поля и локального участка оси молекулы. В изогнутой цепи с равной вероятностью чередуются участки, на которых направление этой силы совпадает с направлением возможного движения цепи и на которых оно противоположно направлению движения. В итоге электрические силы, действующие на разные участки цепи, взаимно компенсируются почти полностью. Некомпенсированной останется только сила

$$F_c = \sigma E R \cos(ER) \quad (12.57)$$

пропорциональная расстоянию между концами цепи и косинусу угла между направлением E поля и радиус-вектора R , соединяющего концы цепи. Этот результат является следствием того геометрического факта, что сумма (интеграл) проекций всех отрезков ломаной линии (или плавной кривой) на любое направление равен величине проекции на то же направление радиус-вектора, соединяющего концы линии. Для получения среднестатистической величины электрофоретической силы, действующей на макромолекулу в изогнутом туннеле, нужно усреднить выражение (12.57) по углам (ER) . Упрощая задачу, заменим среднее значение произведения $R \cos(ER)$ произведением средних величин R и $\cos(ER)$. Первая, согласно (12.1), пропорциональна корню квадратному из числа звеньев в цепи и равна $rN^{1/2}$, а вторая равна $\int \sin x \cos x dx = 0,5$, так что

$$\langle F_c \rangle = (\sigma r / 2) E N^{1/2} \quad (12.59)$$

Сила сопротивления пропорциональна с некоторым коэффициентом μ контурной длине цепи rN и линейной скорости u ее движения внутри туннеля

$$F_h = \mu r N u \quad (12.60)$$

Приравняв силы, находим макроскопическую скорость движения молекул полиэлектролита

$$u = \sigma E / 2 \mu N^{1/2} \quad (12.61)$$

Которая, конечно равна скорости движения в туннелях, т.е. скорости выполазания молекул из них. Что касается коэффициента μ , то его величину оценим, полагая, что туннель можно рассматривать как трубу с радиусом R_p , а движение содержимого этой трубы – полимерной молекулы и растворителя – как течение жидкости по трубе с той же линейной скоростью u . Течение по трубе описывается формулой Пуазейля. Объемная скорость течения $V = \pi R_p^2 u$ будет

$$V = \pi R_p^4 P / 8 \eta L \quad (12.62)$$

где давление P , так же как и объемная скорость V , выражается через площадь поперечного сечения πR_p^2 пуазейлевой трубы и величину силы: $P = F_h / \pi R_p^2$. Произведя указанные замены в формуле (12.62), получим $F_h = 8 \pi \eta L u$. Сравнив этот результат с выражением (12.60), увидим, что

$$\mu = 8 \pi \eta \quad (12.63)$$

Замечательно, что коэффициент сопротивления движению молекул в туннеле не зависит от его радиуса. Окончательно вместо (12.61) можем записать

$$u = \sigma E / 16 \pi \eta N^{1/2} \quad (12.64)$$

Благодаря такой зависимости скорости гель-электрофореза макромолекул от их молекулярной массы через некоторое время после начала электрофореза происходит четкое разделение полимера по фракциям вдоль направления движения. Присутствие полимера в пленке геля можно визуализировать и тогда картина распределения фракций по скоростям движения становится видимой и поддающейся визуальному и количественному сравнению с эталонными образцами.

Градиация растворов полимеров по их концентрациям особо выделяет случай полуразбавленных растворов. Это растворы, в которых гидродинамическая объемная доля полимера, т.е. доля объема раствора занятая разбухшими клубками, приближается к единице. Название "полуразбавленный раствор" подчеркивает тот факт, что концентрация собственно полимерного вещества в таком растворе может быть малой (порядка 1% массового), тогда как концентрация клубков близка к 100% объемных. Раствор в таком состоянии не является структурированным в обычном смысле этого понятия, в том числе не обнаруживает достаточно заметной неньютоновости. Специфика полуразбавленных неструктурированных растворов полимеров проявляется в виде эффекта Вайссенберга. Сущность эффекта обычно излагается как появление необычной формы свободной поверхности жидкости во вращающемся стакане, если в жидкость погрузить покоящийся осесимметричный предмет, например стержень. При вращении стакана жидкость натекает на стержень, поднимается по нему и тем выше, чем больше скорость вращения. Аналогичное явление наблюдается и при вращении стержня в покоящемся стакане с жидкостью. Опыты с предметами различной формы (трубки, диски и прочее) в общих чертах дают один и тот же результат: жидкость ведет себя так, как будто она притягивается к оси вращения стакана и тем сильнее, чем больше скорость вращения. Если удалить из жидкости погруженный в нее предмет, то ее поверхность примет обычную форму воронки, обусловленную действием центробежных сил. Таким образом, суть эффекта Вайссенберга заключается в появлении сил, действующих перпендикулярно направлению течения в сторону оси вращения, т.е. радиальных сил.

Эффект Вайссенберга не получил исчерпывающего объяснения и потому о нем, как впрочем и о других пока не понятых явлениях, в учебной литературе не упоминается. В классических трудах по реологии [7] он даже не связывается явным образом с полимерными растворами, но указывается на возможную связь этого эффекта с эластичностью частиц дисперсной фазы. Теоретические вопросы реологии полимеров, в свою очередь, не затрагивают данный эффект.

В объяснении эффекта Вайссенберга необходимо обратить внимание на то, что он возникает в тех случаях, когда линии тока жидкости замкнуты (движение идет по замкнутым кольцевым траекториям). В таком случае появление радиальных сил вызвано тем, что в замкнутых линиях тока возникает

натяжение, стремящееся уменьшить длину этих линий. Величина радиального давления P выражается через удельную (Н/м^2) силу натяжения T линий тока примерно так же, как капиллярное давление Лапласа через поверхностное натяжение при цилиндрической кривизне поверхности:

$$P = \int T dR / R \quad (12.65)$$

Полная же аналогия имеется между давлением P в цилиндрическом сосуде с толстыми стенками из эластичного материала и распределением напряжений T (растяжения) в толще стенки как функции расстояния R от оси сосуда. Можно ожидать, что натяжение T пропорционально градиенту скорости течения на данном расстоянии R от оси и тогда задача сводится к отысканию распределения скоростей течения и коэффициента пропорциональности. Причина же возникновения натяжения линий тока представляется достаточно очевидной – это растяжение, а в пределе и распрямление молекулярных клубков под действием сдвиговых напряжений. Суммирование этих эффектов и создает макроскопическое проявление натяжения линий тока в виде эффектов Вайсенберга.

Литература

1. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.. Статистическая физика макромолекул. М.: “Наука”. 1989. 344 с.
2. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.. Физика в мире полимеров. М.: “Наука”. 1989. 208 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: “Химия”. 1978. 544 с.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: “Мир”, 1971. 440 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теоретическая физика том VII. Теория упругости. М., “Наука”. 1987. 248 с.
6. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л. АН СССР. 1959. 466 с.
7. Реология. Под ред. Ф. Эйриха. М.: ИЛ. 1962. 824 с.

13. Феррожидкости. Получение и свойства

13.1 Введение

Феррожидкости (магнитные жидкости) это техническое название концентрированных устойчивых коллоидных растворов ферромагнитных материалов. Сам факт появления такого названия говорит о том, что коллоидные ферромагнетики представляют практический интерес. Причина такого интереса понятна - феррожидкости соединяют в себе свойства двух важнейших для техники типов материалов – жидкостей и ферромагнетиков. Это дает возможность создавать новые по принципам действия и назначению устройства, по новому решать задачи машино- и приборостроения, технологии, медицины и т.д.

С точки зрения коллоидно-химической науки уникальность феррожидкостей в том, что они дают принципиально новые возможности исследования устойчивости коллоидов, связи между силами взаимодействия частиц и свойствами дисперсных систем, закономерностей зарождения и укрупнения коллоидных частиц [1]. Неоценимую роль сыграли магнитные коллоиды в становлении теоретических основ современной реологии дисперсных систем. Это связано с возможностью управляемого, обратимого изменения их структурного состояния, его количественного описания и соответствующего ему реологического поведения.

Феррожидкости являются на сегодняшний день самой яркой иллюстрацией возможностей коллоидной химии в области создания материалов с уникальными свойствами. Напомним, что эти возможности основаны на способности коллоидно растворенного материала сохранять физические свойства, присущие ему в монолитном состоянии.

Приведенные выше соображения оправдывают намерение детально рассмотреть основные вопросы получения коллоидных растворов ферромагнитных веществ и их свойства. Некоторые параграфы этой главы можно так же воспринимать просто как примеры приготовления конкретных коллоидных растворов, иллюстрирующие ранее изложенные общие положения, относящиеся к получению и стабилизации дисперсных систем.

13.2 Приготовление феррожидкостей

13.2.1 Выбор магнитного материала

Совокупность рассмотренных ранее закономерностей, относящихся к доменной структуре дисперсных магнетиков, влиянию размера частиц на их устойчивость против оседания и против коагуляции под влиянием дальнедействующих магнитно-дипольных сил, и к технике получения частиц малых размеров с определенностью указывают на то, что магнитные частицы феррожидкости должны иметь размер нанометрового диапазона и, следовательно, технология их получения должна иметь в своей основе конденсационные методы. Что касается выбора подходящего магнитного материала для производства магнитных жидкостей, то для этого имеется только один критерий – удобство получения частиц малого размера. И дело здесь не в том, что отдается предпочтение технологичности и доступности продукта, а в наличии ограничений принципиального характера.

Казалось бы, чем сильнее магнетик, используемый для приготовления коллоидного раствора, тем сильнее будут и магнитные свойства этого раствор при прочих равных условиях. Вся подоплека заключается именно в том, что следует подразумевать под "прочими равными условиями". Для наглядности будем иметь в виду типичные магнитные вещества: железо (намагниченность насыщения 1700 кА/м) и магнетит (намагниченность насыщения 470 кА/м). По силе (намагниченности насыщения) они отличаются почти в четыре раза. Сразу же заметим, что рекордная по силе феррожидкость - коллоидный раствор магнетита в керосине и с олеиновой кислотой в качестве стабилизатора, была получена в Ленинградском технологическом институте и имела намагниченность насыщения около 90 кА/м. Это соответствует концентрации почти 20% объемных магнетита в керосине. Естественно возникает соблазн получить коллоидный раствор железа с такой же или хотя бы близкой концентрацией в надежде достичь намагниченности феррожидкости около 350 кА/м. Следует заметить, что в иностранной литературе магнитные свойства феррожидкостей характеризуют не намагниченностью, а

В феррожидкости, как и любой другой текучей среде, энергия взаимодействия частиц должна быть порядка $k_B T$ или ниже. Если частицы взаимодействуют сильнее, то это ведет к сильному структурированию взвеси и ее

превращению в пасту. Без особых проблем получают магнитные пастообразные (тиксотропные) суспензии железа с концентрацией последнего около 50% объемных и соответствующими магнитными свойствами. Однако, такие системы (суспензии карбонильного железа) в магнитном поле полностью теряют текучесть – они затвердевают, оставаясь достаточно подвижными вне магнитного поля. Таким образом, если требовать что бы феррожидкость оставалась жидкостью в любом случае, даже в сильном магнитном поле, то энергию взаимодействия магнитных диполей p частиц в ней следует ограничить величиной порядка $k_B T$. Это и есть то самое равное для всех жидкостей условие, которое упоминалось выше.

В сильном магнитном поле максимум U_{\max} энергии дипольного притяжения частиц с дипольным моментом p определяется толщиной защитной оболочки δ на их поверхности:

$$U_{\max} = 2\mu_0 p^2 / 4\pi [2(a + \delta)]^3 \quad (13.1)$$

Она же ограничивает и максимально возможную концентрацию частиц $n_{\max} \approx 1/(a + \delta)^3$, а через нее и намагниченность насыщения коллоида $I_s \approx p n_{\max}$. Принимая, что $U_{\max} = \lambda k_B T$, т.е. составляет некоторую малую долю λ от энергии теплового движения частиц $k_B T$, из (13.1) находим минимально приемлемое при таком уровне взаимодействия значение величины $(a + \delta)^3$:

$$(a + \delta)^3 = \mu_0 p^2 / 16\pi \lambda k_B T \quad (13.2)$$

где магнитный момент частицы так же зависит от ее радиуса: $p = (4\pi/3)a^3 J_s$. Вводя эту величину в формулу (13.2) и решая ее относительно толщины защитного слоя, получим:

$$\delta = (a^2 - \varepsilon a) / \varepsilon, \text{ где } \varepsilon = (9\lambda k_B T / \pi \mu_0 J_s^2)^{1/3} \quad (13.3)$$

Величина ε представляет собой максимальный радиус намагниченных до насыщения частиц, при котором заданный уровень магнитного взаимодействия

обеспечивается при их непосредственном соприкосновении, т.е. даже без защитной оболочки на поверхности частиц. При нормальной температуре и $\lambda=0,5$ эта величина равна 1,2 нм для железа и 2,7 нм для магнетита. Более крупные частицы должны иметь защитную оболочку δ для предотвращения их магнитной коагуляции. Наличие прочной, несжимаемой оболочки ограничивает максимально возможное значение объемной доли $\varphi=a^3/(a+\delta)^3$ магнитной фазы в коллоидном растворе и, следовательно, намагниченности насыщения феррожидкости $I_s=\varphi J_s$.

Разумеется, что защитная оболочка предназначена и для предотвращения обычной коагуляции частиц, обусловленной действием поверхностных сил, и многое определяется ее эффективностью именно в этом аспекте. Типичным представителем эффективных стабилизаторов является олеиновая кислота в неполярных средах и олеат натрия - в водных феррожидкостях. Олеиновая кислота образует в углеводородной среде защитную оболочку около $\delta=2 \cdot 10^{-9}$ м. Она может обеспечить намагниченность феррожидкости около 150 кА/м на магнетите и около 260 кА/м на железе. В действительности, как отмечалось выше, достигнута в полтора раза меньшая намагниченность на магнетите, а коллоидные растворы железа пока несопоставимо слабее по магнитным свойствам. Последнее связано с отсутствием достаточно управляемых методов получения частиц железа требуемого размера непосредственно в жидкой среде. Что касается причин различия теоретического и фактического предела намагниченности магнетитовых жидкостей, то ее можно считать установленной. Еще до создания феррожидкостей, при изучении тонких магнитных пленок было установлено, что их поверхностный слой является немагнитным. Оценки толщины этого слоя дают разные величины, что связано с влиянием технологии получения пленок на толщину немагнитного слоя. Можно предполагать, что она равна толщине мономолекулярного слоя соответствующего магнитного вещества. Тогда для магнетита она будет равна 0,4 и для железа 0,2 нм. В сумме этот слой и адсорбционный слой дают несколько большую толщину немагнитной оболочки и как следствие уменьшение намагниченности феррожидкости. Наличие немагнитного слоя вещества той же химической природой, что и у магнитного вещества требует уточнения некоторых понятий, которые будут использоваться далее. Величина a , фигурирующая в формулах и

тексе, представляет собой размер ферромагнитного ядра частицы. Куб этой величины вместе с концентрацией частиц определяет концентрацию магнитной фазы, которая меньше чем концентрация дисперсной фазы. Последняя аналогичным образом определяется размером частиц дисперсной фазы, включающих в себя и немагнитный поверхностный слой дисперсной фазы. Та и другая могут быть найдены независимо: по намагниченности насыщения и вязкости или плотности феррожидкости.

Если предположить, что достигнутая к настоящему времени намагниченность феррожидкости около 90-100 кА/м обусловлена, в том числе и наличием немагнитного слоя дисперсной фазы, то тогда поверхностный немагнитный слой магнетита должен иметь толщину около 1 нм. Вонсовским [2] теоретически показано, что частицы ферромагнитных металлов становятся немагнитными при уменьшении их размера примерно до той же величины (1 нм). Если принять, что на частицах железа имеется немагнитный слой такой толщины, то в равных с магнетитом условиях (по уровню магнитного взаимодействия) намагниченность железной феррожидкости может достигать примерно 170 кА/м. Проблема, как отмечалось, в отсутствии приемлемой технологии получения мелких частиц железа или других сильно магнитных металлов, а так же в их чрезвычайно высокой химической активности. С точки зрения химической стойкости наиболее подходящими является ферриты. В них металлы окислены кислородом воздуха до равновесного состояния. В феррите железа (магнетите) двухвалентное железо II недоокислено до железа III и, следовательно, возможно его окисление со временем. У жидкостей на основе углеводородов этого не наблюдается, но в водной и фторорганической среде это происходит благодаря хорошей растворимости кислорода в этих средах. Признаком окисления является изменение цвета феррожидкости от черного до коричневого. Для повышения химической стойкости магнитной фазы полезна частичная замена железа II в магнетите кобальтом, имеющим устойчивое двухвалентное состояние. При этом затрудняется переход в магнитное состояние (ферритизация) феррита $\text{CoO}_x\text{FeO}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_3$ в процессе его синтеза в водном растворе в связи с ограниченностью температуры синтеза [6] или температуры проведения последующих технологических операций, совместимых с условиями существования жидкой фазы.

13. 2.2 Приготовление магнетитовых феррожидкостей

Получение коллоидного магнетита методом химической конденсации описано Элмором [3]. В его основе лежит химическая реакция соосаждения оксидов двух- и трехвалентного железа из их солей концентрированным раствором щелочи:



Для этого готовятся следующие растворы:

- 1) 5,4 г. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 150 см^3 воды
- 2) 2,8 г. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 150 см^3 воды
- 3) 50 г. NaOH в 50 см^3 воды

Количество щелочи, содержащееся в растворе 3, в десятки раз превышает то, что необходимо по уравнению (13.4). Избыток щелочи необходим как средство дегидратации первоначально образующихся гидроксидов и их превращения в магнетит и воду. Первые два раствора следует фильтровать через бумажный фильтр и слить вместе в колбу емкостью 0,5 л, третий - фильтровать через стеклянный фильтр и при перемешивании добавить к смеси первых двух. В колбе образуется осадок магнетита Fe_3O_4 черного цвета. Расчетный выход магнетита равен 2,3 г. Фактический выход не отличается от расчетного. Осадок следует отделить от маточного раствора (декантацией, на фильтре или в центрифуге) и промыть водой до pH не более 8. Дальнейшая промывка обычно затруднена начинающейся самопроизвольной пептизацией осадка и увеличением потерь магнетита с промывными водами. Для полной пептизации осадок необходимо перенести в чашку, смочить его 0,1N раствором HCl и затем растирать при постепенном добавлении раствора 0,1N HCl. Обычно удается полностью "растворить" осадок, израсходовав на пептизацию от 50 до 100 см^3 раствора соляной кислоты. При этом получается коллоидный раствор с концентрацией 4,5-2,2% массовых. Этого достаточно чтобы жидкость видимым образом реагировала на магнитное поле любого постоянного магнита. Частицы магнетита в таком растворе заряжены положительно. Раствор имеет интенсивный красно-коричневый цвет (цвет крепкого кофе или чая).

При синтезе магнетита сульфат железа может быть частично, а иногда и полностью, заменен эквивалентным количеством солей кобальта или других

двухвалентных металлов, причем не обязательно ферромагнитных. При полном замещении могут быть получены ферриты соответствующих металлов, однако для завершения процесса ферритизации необходима, как правило, высокотемпературная обработка продуктов соосаждения. Без такой обработки эти продукты немагнитны. При частичном замещении ферритизация происходит в нормальных условиях, хотя и может потребовать для своего завершения некоторого времени. Эти процессы легко контролировать по магнитной восприимчивости продуктов реакции. Впрочем, и магнетит в первые секунды своего рождения не обладает магнитными свойствами. Основным смыслом частичной замены железа на другие двухвалентные металлы заключается в стабилизации химической и кристаллохимической структуры магнетита. Это необходимо в силу склонности магнетита к окислению кислородом воздуха.

Основное достоинство описанного способа получения феррожидкости в его экспрессности, доступности и отсутствии специфических требований к условиям проведения процесса. Следует лишь иметь в виду, что концентрированный раствор щелочи опасен и необходимо исключить его попадание на тело и особенно в глаза. То же самое, хотя и в меньшей мере, относится к смеси всех трех реагентов, где содержание щелочи достаточно велико.

Недостаток феррожидкости, получаемой указанным способом, в том, что она не стойка химически. В ней постепенно (дни, недели) происходит окисление магнетита до оксида железа III, цвет раствора изменяется до желтого, магнитные свойства могут и не ослабевать, но частицы видимо укрупняются. По этой причине приготовление феррожидкости следует проводить в максимально сжатые сроки, а жидкость хранить в герметичной таре. Поскольку жидкость содержит соляную кислоту, то она химически не пассивна. Тем не менее, именно на феррожидкостях этого состава впервые были установлены их фундаментальные свойства.

Химическая устойчивость и пассивность феррожидкостей на основе неполярных дисперсионных сред несравненно выше. Жидкости на основе керосина хранятся десятилетиями без видимых изменений свойств. В то же время в некоторых индивидуальных углеводородах происходят нежелательные изменения. Особенно отчетливо они наблюдаются в растворах олеиновой кислоты в октане: при его хранении на свету происходит полимеризация

олеиновой кислоты на стенках колбы [4]. Возможно, что основную роль в этом процессе играют примеси линолевой и линоленовой кислот, имеющих соответственно две и три двойных связи в своей углеводородной цепи. В растворах ароматических углеводородов признаков ухудшения качества феррожидкостей не наблюдалось. Кроме химической инертности феррожидкости на углеводородах могут иметь существенно большую намагниченность, чем жидкости на водной основе. Объясняется это тем, что только в неполярной среде на поверхности частиц можно гарантировано создавать защитные слои, толщина которых не превышает размера молекул поверхностно активного вещества. В полярных же средах всегда сохраняется опасность возникновения неконтролируемого заряда частиц и появления излишне дальнедействующих сил их отталкивания, которые ограничивают максимально возможную концентрацию частиц. В истории коллоидной химии еще не было случая, когда излишне большая величина сил отталкивания частиц оказывалась нежелательной.

Первоначально технология [5] получения феррожидкостей на основе углеводородов использовала метод замены растворителя. После промывки осадка магнетита от маточного раствора водой следовала промывка от воды каким либо полярным растворителем (например ацетоном или этиловым спиртом), который хорошо смешивается и с водой и с неполярными средами. После удаления воды следовала промывка от полярного растворителя с помощью летучего неполярного растворителя (бензол, гептан и др.) и пептизация осадка в растворе олеиновой кислоты в подходящей дисперсионной среде, например в керосине, при перемешивании и нагревании смеси магнетита и раствора пептизатора. При этом удалялись (испарялись) остатки летучих компонентов смеси.

Прочная необратимая адсорбция олеиновой кислоты на частицах магнетита происходит за счет химического взаимодействия между кислотой и оксидом с выделением воды. В молярном соотношении количество выделяющейся воды должно быть равно количеству адсорбированной кислоты. Большая часть воды удаляется в процессе пептизации. Вместе с тем присутствие некоторого количества воды видимо необходимо для нормального течения процесса химической сорбции олеиновой кислоты на магнетите. Поскольку взаимодействие типа кислота - основание (роль последнего играет гидратированная поверхность магнетита) легче всего осуществляется по ионообменному механизму, то необходимы условия для диссоциации реагентов,

что и обеспечивается присутствием воды на поверхности частиц. Отсюда следует, что полное обезвоживание при промывке и пептизации нежелательно, однако критерии, определяющие оптимальную влажность феррожидкости отсутствуют. Ряд свойств и явлений указывает на то, что влажность влияет на свойства феррожидкостей.

Соосаждение оксидов или гидроксидов двух- и трехвалентного железа подразумевает образование смешанного химического соединения $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (т.е. магнетита Fe_3O_4), а не их механической смеси. Магнетит можно так же рассматривать как феррит железа II, являющийся продуктом взаимодействия слабого основания – гидроксида железа II $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и слабой "железной" кислоты $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для того чтобы эти гидроксиды могли проявлять свои основные и кислотные свойства и соответственно реагировать между собой реакционная среда не должна быть излишне щелочной или излишне кислой. В сильно щелочной среде оба гидроксида вынуждены вести как слабые кислоты, т.е. диссоциировать с отщеплением иона водорода, что не способствует образованию магнетита. Оптимальной является такая концентрация гидроксильных ионов (рН раствора), при которой, с одной стороны, надежно идет гидролиз солей железа II и железа III до образования их гидроксидов, но с другой стороны не подавляются основные свойства гидроксида железа II. Кроме того, важно наличие буферных свойств у раствора щелочи. Если раствор обладает буферными свойствами, то водородный показатель не претерпевает сильных изменений в ходе смешения раствора солей со щелочью и в ходе реакции гидролиза. Этим всем условиям наилучшим образом соответствует аммиачная щелочь. В отличие от натриевой щелочи аммиачной щелочью можно пользоваться только в специально оборудованной химической лаборатории, поскольку аммиак имеет высокую летучесть и его пары вызывают химическую травму легких, дыхательных путей, глаз.

Промышленный способ приготовления углеводородных феррожидкостей не может быть основан на замене растворителей, так как он связан со их значительным расходом и неприемлем экологически. Современная технология производства феррожидкостей использует экстракцию частиц магнетита углеводородной средой после их гидрофобизации адсорбционным слоем олеиновой кислоты [6]. Для этого к водной суспензии магнетита добавляется углеводородный раствор пептизатора (олеиновой кислоты) и все это

перемешивается при нагревании. В смеси последовательно протекают следующие процессы: 1) адсорбция олеиновой кислоты на границе двух растворов, 2) взаимодействие адсорбированных молекул кислоты со щелочным водным раствором и образование водорастворимых солей (мыл) олеиновой кислоты, 3) десорбция мыл в водную фазу, их хемосорбция на частицах магнетита и гидрофобизация частиц, 4) взаимодействие частиц магнетита непосредственно с адсорбционного слоя олеиновой кислоты на границе водной и углеводородной фазы и их гидрофобизация, 5) переход гидрофобизованных частиц магнетита с границы раздела двух жидкостей в углеводородную среду с образованием устойчивого коллоидного раствора. Магнетит полностью переходит из водной среды в углеводородную, образуя феррожидкость. Процесс экстракции может сопровождаться взаимным эмульгированием двух растворов, что делает необходимой промывку феррожидкости водой для удаления солей аммония и последующую осушку феррожидкости (выпаривание воды).

13.3. Свойства феррожидкостей

13.3.1 Намагниченность

В общих чертах намагничивание феррожидкостей описывается уравнением Ланжевена с начальной магнитной восприимчивостью, которая на порядки превосходит типичную для парамагнетиков величину. Имеются, однако, важные детали различной степени сложности и значимости, которые и будут обсуждаться далее.

Прежде всего, оказывается, что намагниченность насыщения магнетитовой феррожидкости примерно вдвое меньше ожидаемой величины при данной концентрации магнетита в феррожидкости. Последняя легко контролируется выпариванием феррожидкости и взвешиванием прокаленного осадка. Наблюдаемый дефицит намагниченности объясняется тем, что поверхностный слой магнетита теряет магнитные свойства. Для уменьшения доли магнитной фазы магнетита до 50% достаточно чтобы толщина немагнитного слоя магнетита составила $1/5$ от радиуса частицы. Именной такой порядок величин радиуса частиц и толщины немагнитного слоя характерен для частиц магнетитовых феррожидкостей. Толщина немагнитного слоя дисперсной

фазы увеличивается при адсорбции на магнетите олеиновой кислоты из углеводородной среды. Это доказывает химический характер ее адсорбционного взаимодействия с магнетитом.

Вторая важная особенность суперпарамагнитных феррожидкостей по сравнению с классическими парамагнитными растворами обусловлена полидисперсностью носителей магнетизма – частиц магнетита. Выше уже отмечалось, что изменение размера частиц всего лишь на 1/5 ведет к изменению магнитного момента частиц почти в два раза и, соответственно, намагниченности насыщения при фиксированной счетной концентрации частиц. Однако если фиксировать концентрацию магнитной фазы, то намагниченность насыщения феррожидкости не будет зависеть от размера частиц. При постоянстве намагниченности насыщения, т.е. концентрации магнитной фазы, начальная магнитная восприимчивость увеличивается пропорционально величине магнитного момента частиц, поэтому она сильно зависит от гранулометрического состава дисперсной фазы и последний может исследоваться магнитометрически. Достаточно просто можно оценить каков диапазон размеров частиц реальной феррожидкости. Такая возможность основана на различии вклада в намагниченность крупных и мелких частиц в слабых и сильных магнитных полях.

В слабых полях намагниченность монодисперсной феррожидкости

$$I = \mu_0 I_s p H / 3 k_B T \quad (13.5a)$$

а намагниченность полидисперсной феррожидкости

$$I = (\mu_0 I_s H / 3 k T) \sum p_i \quad (13.5)$$

представляет собой сумму вкладов разных фракций, пропорциональных доле φ_i магнитной фазы, приходящейся на частицы с магнитным моментом p_i и самому магнитному моменту частиц. В формуле (13.5) и далее величина φ_i представляет долю определенной фракции от общего количества (объемной доли) магнитной фазы в феррожидкости и может быть выражена отношением $\varphi_i = I_{si} / I_s$ намагниченности насыщения фракции I_{si} к общей намагниченности насыщения

феррожидкости I_s , которая аддитивно складывается из намагниченностей фракций $I_s = \sum I_{si}$ и определяется экспериментально по намагниченности в сильном поле.

В сильном магнитном поле намагниченность монодисперсной феррожидкости

$$I = I_s(1 - kT/\mu_0 p H) \quad (13.6a)$$

а намагниченность полидисперсной получается суммированием подобных выражений по всем фракциям, что дает

$$I = I_s - (kT/\mu_0 H) \sum (I_{si}/p_i) \quad (13.6)$$

С помощью этой формулы намагниченность насыщения феррожидкости I_s находится путем экстраполяции зависимости намагниченности от напряженности поля к бесконечно большой напряженности.

В простейшем случае уровень полидисперсности феррожидкости оценивается по значениям магнитных моментов частиц найденных по начальному (13.5a) и по конечному (13.6a) участку изотермы намагничивания. Магнитный момент, найденный по начальному участку обычно в несколько раз больше момента, найденного по конечному участку. Примечательно, что магнитометрическое исследование кинетики ферритизации осадков магнетита не обнаружило в них присутствия частиц с размером магнитного ядра менее 4 нм даже на этапе их зарождения [1].

13.3.2 Эффекты коагуляции и структурирования феррожидкостей

Намагничивание феррожидкости является суммарным результатом намагничивания всех ее частиц. Это тривиальное положение приводится здесь только потому, что существуют и при решении ряда технических задач успешно используются представления о феррожидкости как о сплошной бесструктурной жидкой среде (модель Розенцвейга-Нойрингера). Разумеется, что с точки зрения

технологии получения феррожидкостей и управления их свойствами феррожидкости это гетерогенные системы.

В феррожидкостях, как и в любых других дисперсных системах, могут иметь место различного рода коагуляционные явления и структурные превращения. Классификация и систематическое описание подобных явлений приведено в главах 9 и 11. В этом параграфе рассматриваются экспериментальные данные о влиянии структуры магнитных коллоидов на их оптические и реологические свойства.

Оптические свойства феррожидкостей уникальны. Их прозрачность вдоль магнитного поля многократно уменьшается с увеличением напряженности поля (магнитооптический эффект агрегации). В рамках теории светорассеяния Релея этот эффект объясняется укрупнением центров светорассеяния, в данном случае – образованием и увеличением размеров цепочечных агрегатов. Законы релеевского светорассеяния действуют пока размер рассеивающих центров (цепочек) не превышает длину световой волны. При сильном увеличении размера флоккул вступают в силу законы геометрической оптики, согласно которым агрегация частиц ведет к увеличению светопропускания. Последнее характерно для феррожидкостей, склонных к коагуляции. Обычно же в первый момент при включении поля прозрачность быстро (порядка 0,1 с) и сильно уменьшается до некоторого постоянного значения. При пониженной устойчивости феррожидкости вслед за быстрым падением прозрачности следует период ее медленного (минуты) увеличения вплоть до величины, превышающей исходную прозрачность раствора вне магнитного поля. Именно в этом состоянии в микроскоп легко наблюдать присутствие в жидкости крупных эллипсоидальных агрегатов. При выключении поля описанные изменения происходят в обратном порядке, но в короткие сроки (секунды) и с меньшей амплитудой изменения прозрачности. В устойчивых феррожидкостях в поле происходит только резкое падение прозрачности и столь же резкое увеличение при выключении поля (рис. 13.1). Исходная прозрачность при этом полностью восстанавливается. Величина эффекта сильно зависит от наличия коагулятора и растет с увеличением его концентрации в феррожидкости. При оптимальной концентрации коагулятора эффект максимален, а жидкость выдерживает неограниченное число циклов агрегации-деагрегации магнитным полем и соответствующих изменений прозрачности без накопления каких-либо остаточных явлений. Соответственно

этому световой поток стабильно модулируется жидкостью в низкочастотном (десятки герц) магнитном поле. При высокоскоростной развертке на экране осциллографа можно наблюдать небольшой (несколько процентов) всплеск прозрачности в момент включения поля. Он объясняется ориентацией частиц в магнитном поле. В последующие моменты времени этот слабый эффект маскируется сильным эффектом агрегации частиц. В специально подготовленных образцах коллоидного магнетита, где размер частиц имеет минимально возможную величину, совместимую с сохранением у частиц магнитных свойств, устойчиво наблюдался только ориентационный эффект.

Наличие цепочечных агрегатов и их ответственность за магнитооптические эффекты в феррожидкостях наглядно демонстрируется с помощью динамо-магнитооптического эффекта. Его суть в том, что цепочечные агрегаты легко разрушаются при механическом воздействии (течении), поэтому происходит ослабление оптического эффекта агрегации магнитным полем.

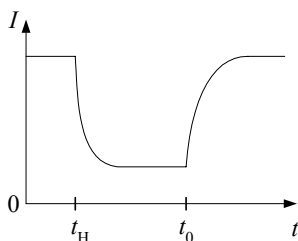


Рис. 13.1

Такие воздействия контролируемой величины легко создаются при сдвиговом течении феррожидкости, например, при возвратно-поступательном движении стеклянной пластинки, помещенной в оптическую кювету с феррожидкостью. Результаты подобных опытов подтвердили эту гипотезу: с увеличением скорости движения пластинки магнитооптический эффект уменьшался ожидаемым образом (рис. 13.2): Чем выше напряженность поля в ряду значений 9,2 ; 18,4 ; 36,6 кА/м и, соответственно, сильнее связь частиц в цепях, тем меньший величина относительного оптического эффекта их разрушения в потоке. Теория динамо-магнитооптического эффекта [7] положила начало принципиально новому подходу к проблемам реологии дисперсных систем.

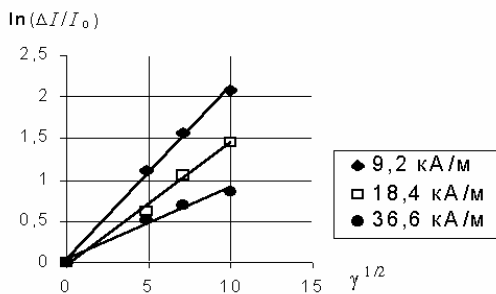


Рис. 13.2

Она продемонстрировала возможность количественного описания структурного состояния дисперсных систем как функции скорости или напряжения сдвиговой деформации и тем самым ввела в теоретическую реологию понятие об уравнениях структурного состояния [8] вместо преобладавших тогда представлений о структуре как о некоей качественной, статичной характеристике дисперсной системы. В работах П.А. Ребиндера указывалось, что изменение вязкости неньютоновских жидкостей объясняется изменением их структуры, однако эта закономерность не имела и не могла иметь численного выражения до тех пор пока не был найден параметр, количественно характеризующий состояния структуры. Цепочечная структура феррожидкостей в магнитном поле предоставила уникальную по простоте и однозначности возможность для введения такой характеристики – равновесную длину цепей и ее зависимость от скорости или напряжения сдвиговой деформации феррожидкости. Напряженность поля, концентрация коагулятора и прочие факторы так же влияют на равновесный размер цепей, но только в качестве параметров (коэффициентов) уравнения структурного состояния. На основе подобных уравнений позднее были выведены все известные уравнения реологии, в том числе и с более сложной структурой дисперсной системы. На феррожидкостях и магнитных суспензиях они получили первую экспериментальную проверку.

Реологический эксперимент с феррожидкостями осложнен рядом принципиальных проблем, без надлежащего решения которых теряется ценность результатов измерений (см. главу "Реология"). Этим объясняется то, что опубликовано мало достоверных данных о вязкости магнитных жидкостей.

Некоторые из них оказали, тем не менее, сильное влияние на развитие физики магнитных жидкостей. Так, Мактейгом [9] с помощью капиллярной вискозиметрии был открыт эффект вращательной вязкости, с которого в физике магнитных коллоидов начался период осознания того, что это гетерогенные системы. Исчерпывающая теория вращательной вязкости разработана М.И. Шлиомисом [10]. В ней и в последующих теоретических работах на тему вязкости магнитных коллоидов эффекты агрегирования частиц игнорируются.

Проблемы магнитной вискозиметрии нашли свое решение в виде альтернативного, эквивалентного вискозиметрии метода исследования свойств феррожидкостей - метода вращающегося магнитного поля [11]. В этом методе небольшой осесимметричный сосуд с жидкостью подвешивается на упругой нити в однородном вращающемся магнитном поле. Нить подвеса является осью вращения поля. Измеряется момент сил, передаваемый полем через жидкость на стенки сосуда. В опытах можно варьировать скорость вращения и напряженность поля, а так же состав феррожидкости, в том числе концентрацию коагуляторов.

При течении жидкости цепочечные агрегаты можно в подходящей системе координат считать неподвижными. Они тормозят обтекающие их потоки среды, что и регистрируется как увеличение вязкости. Во вращающемся поле среда неподвижна, а цепочки вращаются, следуя за полем. При этом они передают среде момент сил, действующих на цепи со стороны поля. В жидкой среде моменты силы всех цепей суммируются и передаются стенкам сосуда. Его величина и регистрируется по углу закручивания упругого подвеса. В том и другом случае разными методами регистрируется один и тот же эффект гидродинамического взаимодействия цепочек или индивидуальных частиц с вязкой средой, поэтому удельная сила трения (на единицу площади) и удельная величина момента сил (на единицу объема) равны по величине и, разумеется по размерности. Метод вращающегося поля лишен большинства недостатков магнитной вискозиметрии, поскольку исследуемый образец полностью находится в однородном поле и при надлежащей конструкции сосуда не имеет свободных границ. Кроме того, этот метод более чувствителен, так как в нем среда неподвижна и отсутствуют те составляющие силы трения, которые связаны со сдвиговой деформацией самой среды. В разбавленных же жидкостях эта составляющая сил трения подавляюще велика по сравнению с эффектами трения частиц и цепей о среду, что делает практически непригодными

вискозиметрические методы для изучения разбавленных растворов. Метод вращающего поля практически не накладывает ограничений такого рода.

Зависимости крутящего момента M от частоты вращения ω , напряженности поля и концентрации коагулятора количественно и качественно совпадают с аналогичными зависимостями напряжения сдвига от скорости сдвига в цепочечной структуре (рис.11.14) в режиме тиксотропно равновесного течения:

$$M=M_c+\alpha\phi\omega \quad (13.7)$$

В соответствии с цепочечной моделью тиксотропных систем [12] действие поля в том и другом случае сводится к появлению предельного напряжения сдвига или равного ему начального момента сил трения $M_c = 2nrF_c/3$ и к их увеличению предсказуемым образом с увеличением напряженности поля за счет увеличения силы сцепления частиц F_c . Если предполагать, что защитная оболочка на поверхности частиц является жесткой, то расстояние r между центрами соседних частиц в цепи можно считать независимым от напряженности поля. Начальный момент сил, как и предельное напряжение сдвига, является в феррожидкостях динамической характеристикой прочности цепей и экспериментально определяется экстраполяцией силы трения (момента сил) к нулевой скорости сдвига или вращения соответственно. Статическая прочность на сдвиг в феррожидкостях отсутствует. Примечательно, что для появления у дисперсной системы кажущейся прочности не требуется наличия сплошной структуры. Различия в поведении феррожидкости в потоке и во вращающемся поле возникают только в сильно коагулированных системах, где вместо линейных цепочек образуются более или менее округлые флокулы и потому величина крутящего момента уменьшается, а не увеличивается при увеличении концентрации коагулятора.

К оптическим методам изучения и диагностики феррожидкостей можно отнести прямые наблюдения за их однородностью, в том числе в магнитном поле. Среди физиков, занимающихся проблемами феррожидкостей, большой популярностью пользуется гипотеза о двухфазности феррожидкостей. Жидкости плохого качества таковыми и являются. Их неоднородность, т.е. наличие

крупных не поддающихся пептизации, иногда видимых невооруженным взглядом хлопьев коагулята, становится особенно заметной в магнитном поле. Сгустки коагулята в поле укрупняются, а в тонком слое жидкости, ориентированном перпендикулярно направлению поля, они могут наоборот - дробиться на более мелкие фрагменты. Магнитостатическое отталкивание и дробление хлопьев коагулята в тонком слое приводит к тому, что размеры хлопьев выравниваются, а сами они располагаются в узлах правильной, обычно гексагональной, двухмерной решетки. Это создает довольно привлекательную и видимую невооруженным глазом картину, побуждающую физика к творчеству. Реакция же технолога, озабоченного созданием качественных жидкостей, на это явление иная – он отбраковывает такие образцы жидкости.

13.4. Феррогидродинамика

13.4.1 Магнитостатическое давление

Описание течения магнитных жидкостей в магнитном поле требует в общем случае учета множества связанных с этим эффектов. Например, при высоких скоростях течения необходимо принимать во внимание конечную величину скорости намагничивания. В принципе струя вязкой феррожидкости может пересечь межполюсное пространство, не успевая намагнититься, т.е. не реагируя на магнитное поле, а может и остановиться в межполюсном пространстве, если намагниченность и скорость намагничивания достаточно велики. Скорость намагничивания существенным образом зависит от механизма намагничивания частиц. При броуновском механизме скорость определяется вязкостью среды, при неелевском – константой магнитной анизотропии частиц. Магнетитовые феррожидкости намагничиваются практически мгновенно (примерно за 10^{-8} с) независимо от вязкости среды, а время намагничивания суспензии магнитно-жесткого феррита, например гексаферрита бария, в глицерине (вязкость 1,5 Па·с при 20 °C) в поле с напряженностью порядка 1000 А/м составляет около 0,001 с, что сопоставимо с временем пребывания суспензии в межполюсном пространстве при ее быстром течении.

Другое универсальное явление, сопровождающее намагничивание феррожидкости, это магнетокалорический эффект – нагревание при

намагничивании и охлаждение при размагничивании вещества. Температура влияет на многие свойства жидкостей и сама зависит от ряда свойств и условий намагничивания, поэтому уравнения движения жидкости в поле должны учитывать ее теплоемкость, теплопроводность, коэффициент термического расширения, температурную зависимость вязкости и намагнитченности, граничные и начальные условия.

Наконец, магнитное поле и скорость течения влияют на структурное состояние и, следовательно, на сами законы течения. В принципе можно составить уравнения, которые формально охватывают все многообразие свойств и явлений при течении феррожидкости в магнитном поле, что иногда и делалось. Одно уравнение может при этом занимать несколько страниц. Такие уравнения приобретают какую-либо ценность после их конкретизации. В частности, практически важные результаты удастся получить, используя простейшее уравнение феррогидродинамики – уравнение Бернулли для феррожидкости:

$$P + \rho gh + \rho u^2/2 - nk_B T \ln(\text{sh} \xi / \xi) = \text{const} \quad (13.8)$$

Здесь P – действующее извне давление, ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, h – высота, u – скорость течения, $nk_B T \ln(\text{sh} \xi / \xi)$ – магнитостатическое давление и $\xi = \mu_0 p H / k_B T$ – аргумент функции Ланжевена $L(\xi) = \text{cth}(\xi) - 1/\xi$. Последнее слагаемое в левой части формулы (13.8) в форме давления учитывает силу втягивания жидкости в магнитное поле. Оно получается интегрированием выражения $\mu_0 I_s L(\xi) dH$ в пределах от $H=0$ до напряженности поля H в той области жидкости, к которой относятся остальные параметры состояния жидкости: высота h уровня жидкости и скорость ее течения u , определяющие гидростатический ρgh и скоростной напор $\rho u^2/2$, соответственно. Выражение $\mu_0 I_s L(\xi) dH$ – это сила, действующая на тонкий слой жидкости. В поле, которое изменяется только вдоль одной оси x , на единицу объема жидкости действует сила $\mu_0 I_s L(\xi) (dH/dx)$, направленная вдоль градиента напряженности поля dH/dx . Сила, действующая на слой толщиной dx и с площадью сечения равной единице, отличается в dx раз, т.е. пропорциональна

величине $(dH/dx)dx = dx$, что и дает упомянутое подинтегральное выражение. Заметим, что жидкость Бернулли лишена вязкости и факт ее течения учитывается только наличием силы инерции $\rho u^2/2$. Фактически уравнение пригодно для решения некоторых задач гидростатики феррожидкостей - нахождения равновесной конфигурации границ жидкости и распределения в ней давления в состоянии покоя ($u=0$). В частности, в отсутствие внешнего давления ($P=0$) и течения ($u=0$) оно дает уравнение зависимости положения (высоты h) границ жидкости от напряженности поля. Если же пренебречь гидростатической силой, то можно получить величину давления P_{\max} , необходимого для вытеснения жидкости из магнитного поля. При условии, что одна из границ жидкости находится вне поля, а вторая находится в поле, где жидкость намагничена до насыщения, получим:

$$P_{\max} = \mu_0 I_s H \quad (13.9)$$

При намагниченности насыщения 10^5 А/м и напряженности поля 10^6 А/м, которая легко достигается в узком зазоре между полюсами электромагнита, находим, что "пробка" из магнитной жидкости способна выдержать давление порядка 10^5 Па, т.е. около одной атмосферы. На этом основано большинство идей технического применения феррожидкостей. Следует, однако, заметить, что приведенная формула дает оптимистическую оценку возможностей феррожидкостных устройств. Реальные возможности зависят, в частности, от эффективности мер, принимаемых для подавления неустойчивости свободной поверхности намагниченной феррожидкости.

13.4.2 Неустойчивость свободной границы жидкости

О неустойчивости свободной границы феррожидкости уже упоминалось в связи с проблемами вискозиметрии. Под свободной подразумевается поверхность раздела феррожидкости с другой флюидной фазой – немагнитной жидкостью или газом. Суть свойства, обозначаемого понятием "неустойчивость плоской поверхности" с предельной наглядностью демонстрируется видом образца жидкости в поле постоянного магнита (рис. 13.3a). В магнитном поле, направленном перпендикулярно свободной поверхности, она сильно

искривляется, превращаясь в серию острых, расходящихся шипов [13]. Такое состояние феррожидкости получило поэтическое название "цветок Розенцвейга". Опять же, образно говоря, этот "цветок" живой – его шипы шевелится при малейших механических воздействиях или вариации магнитного поля. В сильном однородном поле, протяженность которого много больше, чем диаметр сосуда с жидкостью, при малой толщине слоя, вместо цветка образуется серия изолированных жидких иголок, вытянутых вдоль поля (рис. 13,3b).

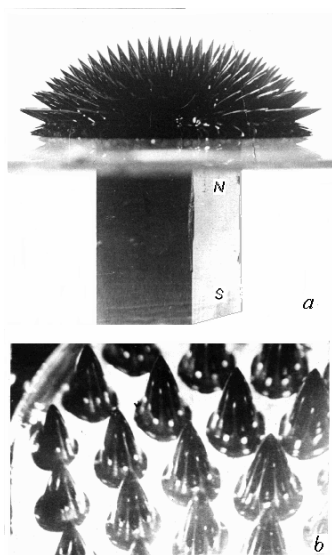


Рис. 13.3

Они расположены регулярно в узлах гексагональной решетки. Размер игл и период их расположения тем меньше, чем тоньше слой жидкости и выше напряженность поля. В пределе поверхность тонкого слоя сильной жидкости приобретает вид бархатной ткани, т.е. она состоит из множества отдельных очень мелких иголок, неразличимых невооруженным взглядом.

Картина радикально меняется, если слой жидкости ограничить с обеих сторон, например, каплю жидкости поместить в плоскую щель между двумя стеклами. Свободной при этом остается боковая поверхность капли. В магнитном поле перпендикулярном плоскости слоя с увеличением напряженности капля жидкости вытягивается в произвольном направлении, приобретая форму гантели,

которая затем еще больше вытягивается и сгибается посередине примерно под углом 30°. При дальнейшем увеличении напряженности поля цикл удлинения и сгибания повторяется и приводит к образованию тонкой, плотной лабиринтной структуры, в которой, однако стенки лабиринта нигде не соприкасаются и не пересекаются [14].

Описанные выше эффекты являются следствием взаимодействия между собой соседних частей равномерно намагниченного слоя жидкости. Это взаимодействие выражается в том, что любой участок плоского слоя создает в остальных частях слоя магнитное поле, направленное противоположно внешнему намагничивающему полю. В итоге на каждый участок слоя действует суммарное размагничивающее поле всех остальных частей слоя. Его напряженность равна $I/2$. В электротехнике при расчетах магнитных цепей размагничивающее действия намагничиваемого тела самого на себя учитывается с помощью фактора размагничивания N . Его величина определяется формой тела в соответствии с формулой :

$$I = \chi(H - NI) \quad (13.10)$$

где χ - магнитная восприимчивость магнитного вещества при нулевой величине N . Размагничивающий фактор тел сильно вытянутой (вдоль поля) формы равен нулю. Размагничивающий фактор тонких плоских тел максимален при их намагничивании в перпендикулярном к плоскости направлении и равен 1/2. Для частиц сферической формы $N=1/3$. Восприимчивость тела χ_b , в отличие от восприимчивости вещества, позволяет выразить его намагниченность $I = \chi_b H$ непосредственно через напряженность внешнего поля H . С помощью уравнения (13.10) одну из них можно выразить через другую. Так как $\chi_b H = \chi(H - N\chi_b H)$, то

$$\chi_b = \chi / (1 + \chi N) \quad (13.11)$$

Вспучивание некоторого участка свободной поверхности феррожидкости является результатом перемещение сюда некоторого количества жидкости с соседнего участка, на котором образуется впадина. Напряженность поля в зоне

выступа увеличивается и в зоне впадины уменьшается. Под действием разности напряженностей жидкость перетекает из области с меньшей напряженностью поля в область большей напряженности, увеличивая, таким образом, случайно возникшую неравномерность толщины слоя, что и означает неустойчивость плоской границы намагниченной жидкости. Этот процесс развивается до тех пор, пока магнитостатическое давление, создаваемое перепадом напряженностей поля под выступом и под впадиной, не будет уравновешено нарастающей разностью гидростатических давлений на выступе и впадине в слое жидкости. В том же направлении, т.е. на подавление неустойчивости, действует и сила поверхностного натяжения σ , стремящаяся сгладить всякие неровности поверхности. Количественно она выражается величиной капиллярного давления $P_k = \sigma K$, где K - кривизна поверхности. Она нарастает при увеличении высоты выступа и глубины впадины. Разность напряженностей так же увеличивается с увеличением кривизны поверхности, однако, увеличение напряженности имеет предел равный $I/2$. Он определяется разницей размагничивающих факторов плоского и сильно вытянутого тела. Таким образом, рано или поздно установится та или иная равновесная конфигурация поверхности намагниченной жидкости.

Неустойчивость возникает при намагничивании жидкости до величины, превышающей некоторое критическое значение I_k [13]

$$\mu_0 I_k^2 = 2(\rho g \sigma)^{1/2} [1 + (\mu \mu_d)^{-1/2}], \quad s = (\sigma / \rho g)^{1/2} \quad (13.12)$$

Здесь $\mu = 1 + \chi$ интегральная, $\mu_d = 1 + \chi_d$ дифференциальная магнитная проницаемость при критической намагниченности феррожидкости, где $\chi_d = (dI/dH)$ ее дифференциальная магнитная восприимчивость, s - максимальная величина периода расположения пиков и впадин. Оценки по формулам (13.12) дают величину критической намагниченности углеводородной жидкости I_k около 10 кА/м и период s порядка одного сантиметра.

13.4.3 Применение феррожидкостей

Само возникновение феррожидкостей было вызвано потребностью решения практической задачи – создания струйного принтера на магнитных чернилах [15]. Задача была решена, хотя потребность в принтерах в те времена

(1962 год) отсутствовала. Тем не менее, под эту задачу были осуществлены первые феррогидродинамические эксперименты: течение феррожидкости в тонких каналах, формирование капель и их выброс на бумагу неоднородным магнитным полем. Было так же продемонстрировано формирование струи стационарного перетекания водной феррожидкости из одной части сосуда в другую сквозь толщу водной же среды без их смешивания между собой [16]. Осознание физической природы несмешиваемости позже реализовалось в виде критерия формирования облака, как гидродинамического объекта.

В большинстве случаев применение феррожидкостей основано на их способности втягиваться в магнитное поле и сопротивляться вытеснению из области наибольшей напряженности поля. Эта способность количественно характеризуется величиной магнитостатического давления. Самым известным устройством такого типа являются герметичные вводы вращательного и поступательного движения внутрь разного рода аппаратов (уплотнения). Конструкция уплотнения схематично показана на рис.13.4. Сильное магнитное поле создается в рабочем зазоре между валом и толстыми полюсными наконечниками в виде шайб, являющихся частью замкнутой магнитной цепи. Эти элементы должны быть изготовлены из мягкого железа. Цепь замыкается постоянным магнитом, так же имеющим форму шайбы намагниченной вдоль своей оси. Зазор заполняется магнитной жидкостью, которая в отсутствие перепада давления распределяется в нем так, что обе границы феррожидкости находятся в областях с равной напряженности поля, т.е. симметрично относительно плоскости симметрии шайбы, если ее внутренняя кромка имеет симметричную форму (что предпочтительно). При наличии перепада давления P одна из границ феррожидкости вытесняется в область более сильного поля, а другая - в область более слабого поля, Это и создает магнитостатическое давление, определяемое разницей $\Delta(IH)$ произведений IH намагниченности жидкости на напряженность поля на границах жидкости, так что $P=\mu_0\Delta(IH)$.

Формула (13.9) является частным случаем этого выражения, когда на границе, сильно удаленной от середины рабочего зазора, напряженность поля пренебрежимо мала, а жидкость в узкой части зазора намагничена до насыщения.

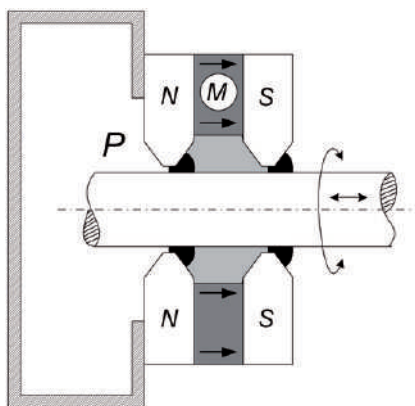


Рис. 13.4

При конструировании уплотняющих элементов такого расположение границ следует избегать, поскольку вытеснение части жидкости в область, где магнитное поле практически не действует, приведет к ее вытеканию из уплотнения.

Величину рабочего перепада давлений можно увеличить, придав внутренней кромке полюсных наконечников вид гребенки (рис. 13.5). Каждый выступ гребенки действует как самостоятельный уплотняющий элемент.

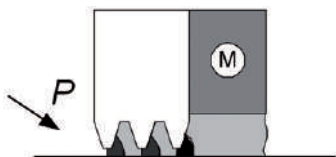


Рис. 13.5

Феррожидкость должна при этом заполнять только узкие участки профилированного зазора. Широкие участки зазора должны быть обязательно заполнены немагнитной жидкостью, несмешивающейся с магнитной жидкостью. Только в этом случае рабочий перепад давления будет равен сумме перепадов давлений на каждом элементе уплотнения. Проблема подбора несмешивающихся жидкостей достаточно легко решается, если уплотнение разделяет газовые среды с различным давлением. Она усложняется, если одна из сред, в контакте с которой должно работать уплотнение, является жидкой и становится трудно

разрешимой при высокой скорости вращения вала. Трудности связаны с возможностью эмульгирования феррожидкости и ее уноса. Они сильно усугубляются неустойчивостью гладких границ феррожидкости в сильном магнитном поле. Неустойчивость можно подавить, если граница жидкости находится в области сильно неоднородного магнитного поля. Характер этой неоднородности должен быть таким, что бы сила втягивания феррожидкости в магнитное поле имела тот же знак, что и гравитационная сила в формуле (13.12). Принцип действия магнитного уплотнения автоматически обеспечивает соблюдение нужного направления градиента напряженности поля. Практически важный вывод заключается в том, что рабочий перепад давления на каждом элементе уплотнения должен быть заметно меньше, чем максимальный перепад давления $P_{\max} = \mu_0 I_s H$, который он может выдержать. Только в этом случае граница феррожидкости находится еще в зоне действия градиента напряженности, необходимого для подавления неустойчивости гладкой границы.

По масштабам применения феррожидкостей первое место могут занимать феррогидростатические сепараторы – устройства для разделения измельченных материалов по их плотности ρ . Принцип действия сепаратора основан на том, что всякое немагнитное тело (а в общем случае, тело с меньшей магнитной восприимчивостью, чем у феррожидкости) в неоднородном магнитном поле выталкивается из феррожидкости в направлении наиболее быстрого убывания напряженности поля, а точнее - магнитостатического давления $\mu_0 I H$ в феррожидкости (рис. 13.6). Величина выталкивающей силы, действующей на частицу объемом V , вычисляется так же как и Архимедова сила $\rho_0 g V$ с заменой градиента гидростатического давления $\rho_0 g$ градиентом магнитостатического давления $\mu_0 \text{grad}(IH)$. Регулируя напряженность поля легко заставить всплывать частицы минерала с плотностью ρ_1 меньшей, чем эффективная плотность ρ_e феррожидкости в магнитном поле

$$\rho_e = \rho_0 + (\mu_0 / g) \text{grad}(I H) \quad (13.13)$$

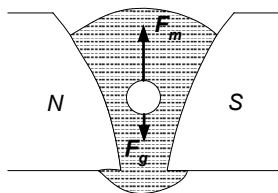


Рис. 13.6

Феррогидросепарация не пригодна для обработки высокодисперсных продуктов из-за сильной агрегации немагнитных частиц в намагниченной феррожидкости. Немагнитные включения ведут себя в ферромагнитной среде как сильно диамагнитные материалы: намагничиваются в направлении противоположном направлению намагниченности феррожидкости. Намагничивание ведет к слипанию частиц, в том числе различных по составу, исключая тем самым возможность их разделения. Сила магнитного сцепления увеличивается пропорционально квадрату размера частиц: $f_d \approx \mu_0 I^2 a^2 / 4\pi$. Сила тяжести нарастает с увеличением размера частиц пропорционально их объему v (кубу размера). В той же пропорции нарастает разница сил тяжести $(\rho_2 - \rho_1)v$, действующих на частицы с разными плотностями ρ_2 и ρ_1 . Если эта разница превысит силу диамагнитного сцепления и одновременно эффективная плотность феррожидкости ρ_e превысит плотность менее плотного материала - ρ_1 , то произойдет разделение сцепившихся частиц и всплытие более легкого материала в феррогидросепараторе. Таким образом, для разделения дисперсных материалов, в дополнение к условию $\rho_e > \rho_1$, должно выполняться условие

$$(\rho_2 - \rho_1)g v > \mu_0 I^2 a^2 / 4\pi \quad \text{или}$$

$$a > \mu_0 I^2 / 3(\rho_2 - \rho_1)g \quad (13.14)$$

Оно показывает, что для разделения предпочтительнее использовать слабо магнитные жидкости, компенсируя их малую намагниченность созданием в сепараторе большой напряженности поля и его градиента. При этих условиях можно осуществить разделение частиц с размером порядка сантиметра и меньше. Одновременное создание большой напряженности и градиента напряженности

поля возможно лишь в аппаратах с ограниченным размером вдоль градиента напряженности.

Наиболее многочисленная по назначению группа устройств использует возможность удерживать тела в заданном положении с помощью феррожидкости без применения твердых опор. Эти устройства действуют на том же принципе, что магнитостатические сепараторы, но в них регулируется всплывание одной "частицы" – того тела, положение которого нужно зафиксировать. К числу таких устройств относятся подшипники, акселерометры, платформы на газожидкостной подушке, линейные электродвигатели и многие другие приборы и технологические аппараты. В качестве примера на рисунке 13.7 схематично показано устройство для перемещения грузов в горизонтальной плоскости. Оно представляет собой платформу, по периметру которой имеется ряд униполярно ориентированных постоянных магнитов. Магниты удерживают сплошной вал феррожидкости по всему периметру платформы. На гладкой поверхности (на полу) этот вал герметично отделяет полость под платформой от окружающей среды, поэтому в полости можно создать избыточное давление, которое и приводит платформу в подвешенное состояние. Грузоподъемность платформы равна произведению ее площади на избыточное давления под платформой, так что удельная грузоподъемность около тонны на квадратный метр достигается при избыточном давлении 0,1 атмосферы, что, как было показано выше, вполне реализуется практически.

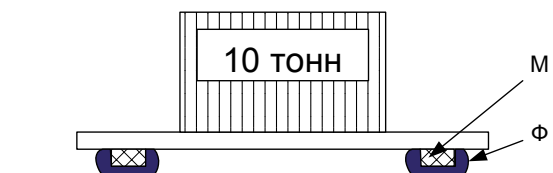


Рис. 13.7

Магниты по периметру платформы способны одновременно выполнять функцию "ротора" линейного электродвигателя, если в полу поместить обмотку статора такого электродвигателя.

В завершение этого параграфа обратим внимание на температурную зависимость намагниченности феррожидкостей (13.5) и (13.6). При нагревании жидкости ее намагниченность уменьшается и соответственно этому уменьшается величина магнитостатического давления (сила втягивания жидкости в магнитное поле). Это приводит к тому, что горячие слои неравномерно нагретой жидкости будут выдавливаться из неоднородного поля холодными порциями жидкости. Они, в свою очередь, при наличии источника теплоты после прогрева будут вытеснены новой порцией холодной жидкости и так далее. Возникнет непрерывное конвективное движение феррожидкости в неоднородном магнитном поле, если в ней с помощью нагревателя и холодильника поддерживать перепад температур. Организовав с помощью теплообменников X и T движение жидкости по замкнутому контуру (рис.13.8) можно заставить ее вращать турбину генератора W или интенсифицировать теплообмен в каком-либо аппарате.

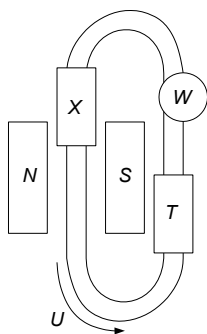


Рис.13. 8

Отметим, что в невесомости терромагнитная конвекция может заменить обычную гравитационную конвекцию. Последняя обеспечивает на земле привычное течение множества процессов без дополнительных затрат энергии — от кипения воды в чайнике до глобальных атмосферных процессов. В космосе для поддержания подобных процессов отсутствующая гравитация должна быть в локальных масштабах заменена некоторой искусственно созданной массовой силой: центробежной или магнитостатической.

13.4.4 Применение эффектов взаимодействия частиц в магнитных суспензиях

Наиболее сильные эффекты, сопровождающие намагничивание дисперсных ферромагнетиков, имеют место в суспензиях магнитно мягких материалов, в частности, в суспензиях карбонильного железа или карбонильного никеля. Карбонильные металлы производятся в промышленных масштабах и потому с их помощью легко реализуются все возможности, связанные с эффектами взаимодействия частиц в магнитном поле. Доступны и другие типы магнитно мягких материалов, в числе которых имеются и ферриты.

Название "карбонильный металл" связано с технологией его получения: из паров карбониллов соответствующих металлов, которые легко разлагаются при нагревании. При этом образуются сферические частицы размером в несколько мкм. Частицы железа имеют луковичную структуру: состоят из сферических слоев железа, разделенных тонкими прослойками углерода. По магнитной структуре это, безусловно, многодоменные частицы. Следует отметить, что сферическая симметрия формы частицы магнитного материала плохо согласуется с ее доменной структурой, для которой характерна осевая симметрия, но частица при этом не намагничена и не обладает анизотропией магнитной восприимчивости. Тем не менее, совместимость этих симметрий существует и отличается исключительной устойчивостью, поскольку после сколь угодно сильного намагничивания частицы карбонильного железа полностью размагничиваются при выключении внешнего магнитного поля.

Магнитная мягкость карбонильного железа и никеля приводит к тому, что суспензии этих металлов легко намагничиваются и самопроизвольно размагничиваются и, соответственно меняются свойства магнитных суспензий, связанные с изменением их структуры и сил сцепления частиц при намагничивании/размагничивании. Наиболее сильным проявлением этих изменений служит магнитореологический эффект - затвердевание суспензии в поле и размягчение до первоначального состояния при выключении поля. Точнее говоря, суспензии приобретают в магнитном поле ярко выраженную пластичность с большим предельным напряжением сдвига τ_s (сдвиговой прочностью). При цепочечной структуре и магнитной природе сил сцепления

частиц сдвиговая прочность равна удельной (на единицу объема) энергии магнитного взаимодействия частиц:

$$\tau_s = \mu_0 I^2 / 4\pi\varphi \quad (13.15)$$

При намагничивании суспензии железа до насыщения и $\varphi=0,5$ достигается прочность порядка 10^5 Па (1 кг/см²). При напряжениях сдвига, превышающих прочность суспензии сопротивление сдвигу слабо зависит от скорости деформации. В устройствах типа муфт сцепления это позволяет передавать крутящий момент, практически не зависящий от скорости проскальзывания ведущего и ведомого фрикционов. Такая передаточная характеристика может быть полезной в ограничительных и магнитоуправляемых муфтах сцепления, тормозах и других устройствах. Условия работы таких устройств могут быть весьма жесткими при использовании суспензий на основе металлических легкоплавких сред.

Концентрированные суспензии магнитно жестких ферритов имеют большую величину предельного напряжения сдвига и в отсутствие внешнего магнитного поля, поскольку частицы таких суспензий самопроизвольно намагничены до насыщения. Практический интерес представляет возможность появления в таких суспензиях направленного синхронного вращения частиц в переменном поле. При сдвиговой деформации суспензии частицы вращаются в потоке и направление вращения совпадает с направлением сдвига. В переменном поле к гидродинамической силе, вызывающей вращение частиц, добавляется момент вращения частиц переменным полем. Это ведет к заметному снижению вязкости суспензии и даже к эффекту, который формально может быть описан как появление отрицательной вязкости. Фактически это означает, что суспензия под действием поля начинает течь и в отсутствие какой либо внешней, понуждающей к течению силы. Поскольку в отсутствие внешней силы суспензия "не знает" в каком направлении следует течь, то самопроизвольное течение суспензии в переменном поле может принимать различные, причудливые формы [17]: движение от стенок сосуда к ее середине, течение одновременно в двух противоположных направлениях. Наличие такого течения проявляется в том, что на поверхности суспензии регулярно возникают гребни движущихся волн. Суспензия интенсивно нагревается из-за непрерывного вращения частиц в вязкой

среде и поэтому она может использоваться как распределенный тепловыделяющий агент.

В устойчивых феррожидкостях упомянутые выше эффекты практически отсутствуют, что собственно и относит их к числу действительно магнитных жидкостей – веществ, вязкость которых в практическом отношении можно считать независимой от напряженности магнитного поля. Тем не менее, и в них в большей или меньшей степени происходит обратимая агрегация частиц в магнитном поле. Наиболее заметно это эффект сказывается на прозрачности жидкости, что можно использовать для глубокой низкочастотной модуляции света. Выше так же отмечалась возможность управления магнитооптическим эффектом при воздействии на жидкость сдвиговых напряжений. На этом принципе может действовать динамо-магнитооптические датчики скорости сдвиговой деформации. Датчики другого типа реагируют на величину, а не на скорость деформации. Чувствительность динамо-магнитооптических датчиков достаточна для создания микрофонов и сенсорных датчиков, типа дисплеев с сенсорным вводом команд и данных.

Приведенными выше примерами не исчерпываются возможности феррожидкостей и ферросuspензий как элемента технологической аппаратуры и приборов. Цель последнего параграфа этой главы заключалась в том, что бы инициировать фантазию читателя, ознакомив его с основными физическими свойствами феррожидкостей и некоторыми принципами, положенными в основу их практического применения.

Литература

1. Библик Е.Е., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Лавров И.С. ЖПХ. 1979. Т. 52. Вып. 7. С. 1631-1232
2. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: “Наука”. 1971. 1032с.
3. Elmore W. C. Phys. Rev., 1938. V. 54. P. 309
4. Гермашев В.Г. Стабилизация углеводородных жидкостей поверхностно-активными веществами. Дисс. соиск. канд. наук. ЛТИ им. Ленсовета. 1976. 15 с.
5. Библик Е.Е. Коллоидн. журнал. 1973, т. 35, № 6. С. 1141-1142
6. Библик Е.Е., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Гермашев В.Г. Получение и

- свойства высококонцентрированных феррожидкостей. В кн. Материалы всесоюзного семинара по проблемам намагничивающихся жидкостей. М. 1979. С 8-9.
7. Библик Е.Е., Лавров И.С. Колл. Журн. 1970, т. 32. №4. С. 483-488
8. Библик Е.Е. Уравнение структурно-механического состояния дисперсных систем. В кн. НТК ЛТИ им. Ленсовета, подсекция коллоидной химии. Краткие сообщения. Л.1972. С. 10-12
9. McTague J.P.J. Chem. Phys., 1969. V. 51. P. 133-136
10. Шлиомис М.И. Ж. exper. и теор. физики, 1971. Т. 61. № 6. С. 2411-2418
11. Библик Е.Е., Симонов А.А. Инж.-физич. журн. , 1972, Т. 22. №2. С. 43-346,
Библик Е.Е., Скобочкин В.Е. Инж.- физич. журн. , 1972. Т. 22. №4. С. 687-692
12. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л. Изд. ЛГУ. 1981. 172 с.
13. Cowley M. D., Rosensweig R. E. J. Fluid Mech., 1967. V.30., № 4. P. 671-688
14. Цеберс А.О., Майоров М.М. Магнитная гидродинамика. 1980. №1. С.27-35
15. Лавров И.С., Библик Е.Е. Разработка рецептуры и исследование свойств магнитных чернил. Отчет ЛТИ им. Ленсовета. 1962.
16. Библик Е.Е., Ефремов И.Ф., Лавров И.С. Поведение золь и суспензий в магнитном поле. В кн. Исследования в области поверхностных сил. М. "Наука". 1964. С 265-270
17. Берданосов Ю.Д., Библик Е.Е. В кн.: Неравновесные процессы в магнитных суспензиях. Свердловск: 1986. УНЦ АН СССР, 986. С. 32-41

В сфере материального производства и потребления, в природе неизбежно возникают, разрушаются, используются различные вещества и материалы в дисперсном (измельченном) состоянии. Некоторые из них настолько знакомы и привычны, что не воспринимаются как объекты, требующие изучения. Это компоненты среды нашего обитания: почва, облака, пыль, растения, большинство пищевых продуктов и полуфабрикатов (мука, молоко, хлеб, мясопродукты и др.), ткани, бумага, разнообразные загрязнения и так далее. Материальное производство немыслимо без добычи и переработки ископаемого сырья, будь то железная руда или нефть, без применения механизмов и топлива, без множества химических процессов. В любом случае необходимо сырье или горную породу измельчать (диспергировать), топливо распылять, механизмы смазывать, продукты химических реакций, как правило, в виде мелких (дисперсных) частиц выделять, воду и воздух очищать от промышленных загрязнений в виде тех же мелких частиц. Веществами в дисперсном состоянии не исчерпывается круг объектов, которые могут и должны рассматриваться с некоторых универсальных позиций, составляющих суть особой научной дисциплины – коллоидной химии.



Ефим Бирик

Бирик Ефим Ефимович, профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института, доктор химических наук. Область научных интересов: устойчивость, структура и реология коллоидов, физика и технология феррожидкостей.



978-3-659-12245-3