

Ефим Ефимович Бибик

Лекции по коллоидной химии

Коллоидная химия – наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях.

Пособия:

- Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: «Химия». 1984. 368 с.
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: ВШк, 2006. 444 с.
- Бибик Е.Е. Коллоидные растворы и суспензии. Уч. пособие. СПб.: «Профессия». 2018. 252 с. Диск.
- Практикум по коллоидной химии. Ред. Лавров И. С. М.: ВШк. 1983. 216 с.
- Бибик Е.Е. Сборник задач по коллоидной химии: Уч. пособие. СПб., СПбГТИ, 2019. 57с. (№ 1410)
- Vk.com > кафедра коллоидной химии (конспект лекций, задачи и др.)

Введение

Основной объект изучения – дисперсные системы

Дисперсная система - гетерогенная система, состоящая, как минимум, из двух фаз: дисперсной (измельченной) фазы (s), и дисперсионной среды (фазы f), несущей в себе дисперсную фазу (рис. 1.1). Обычно присутствует и третий компонент – стабилизатор. Это растворенный в среде компонент, который создает на частицах защитные оболочки (δ), препятствующие слипанию частиц.

- В общем же случае предмет изучения коллоидной химии - **неполномерные объекты** – т.е. объекты, протяженность которых, как минимум в одном измерении, ограничена величинами от 1 нанометра до 10 микрометров. Это пленки, нити, частицы. Технология их создания и сборки в изделия (например, микрочипы) получила название **нанотехнология**.

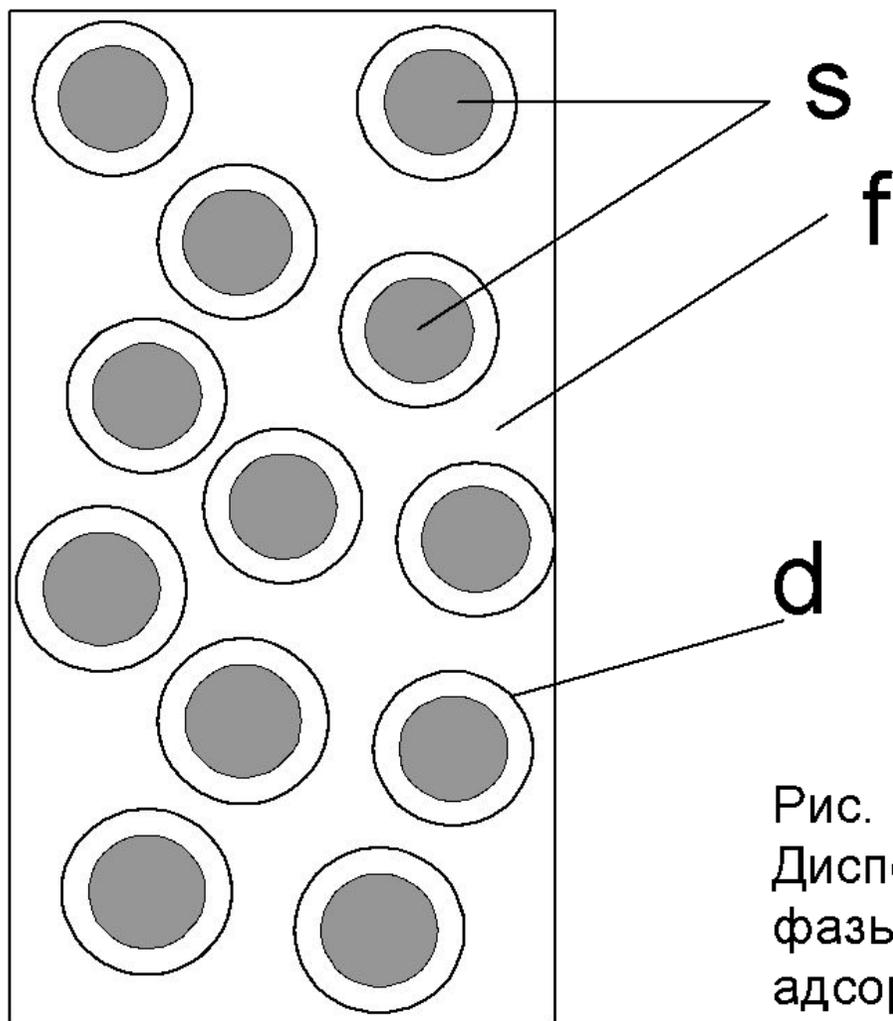


Рис. 1.1
Дисперсная система. Частицы дисперсной фазы (s), дисперсионная среда (f) и адсорбционный слой (d)

- Дисперсная фаза и дисперсионная среда может иметь любое агрегатное состояние (Т, Ж, Г).
- В зависимости от агрегатного состояния различают:
- 1) **Суспензии и коллоидные растворы** – системы типа Т/Ж. Первые имеют размер частиц $10^{-4} - 10^{-6}$ м., вторые – $10^{-7} - 10^{-9}$ м.
- 2) **Эмульсии** – системы типа Ж₁/Ж₂ – смесь жидкостей. Размер капель дисперсной фазы как у суспензии.
- 3) **Аэрозоли** – системы типа Т/Г и Ж/Г. (дым, туман)
- При всем многообразии дисперсных систем они **обладают рядом общих свойств, изучение и описание которых и составляет предмет коллоидной химии:**

- Наличие сильно развитой поверхности соприкосновения фаз разной физической или химической природы.
- **Поверхность способна выполнять такие функции, на которые не способны сами контактирующие вещества по отдельности.**
- Возможность видеть разные предметы основан на различии оптических (электромагнитных) свойств веществ, образующих межфазную границу. В изделиях электроники и микроэлектроники все активные функции выполняют границы между разными по электрофизическим свойствам веществами (полупроводниками). Адсорбция, катализ, сварка, склеивание, окраска, горение и многое другое происходит с участием поверхностей материалов и веществ.

- Общей **геометрической** особенностью всех дисперсных систем являются большая **величина удельной поверхности** контакта фаз (межфазной границы). Если все частицы сферические и одинакового размера (радиусом a), то она называется монодисперсной. Удельная (на единицу массы) поверхность $A_y = s / m$ это отношению поверхности s частицы к ее массе $m = v\rho$, где v - объем частицы и ρ - плотность дисперсной фазы. В случае сферических частиц $s = 4\pi a^2$, $v = 4\pi a^3/3$ и тогда удельная ($\text{м}^2/\text{кг}$) поверхность
 - $A_y = 3/a\rho$ (1.1)
 - Объемная удельная поверхность (м^{-1}) сферических частиц (поверхность на единицу объема)
 - $A_o = 3/a$ (1.2)

- Величина A_0 имеет так же смысл дисперсности измельченного вещества.
- Удельная поверхность характеризует дисперсную систему независимо от формы и размера частиц. Она является основной геометрической характеристикой дисперсной фазы и более доступна измерению, чем размер частиц. Ее измерение основано **явлении адсорбции**.
- Предварительно **определим адсорбцию как налипание молекул из дисперсионной среды на поверхность частиц. Термином адсорбция обозначается так же количество адсорбированного вещества**
- Удельная поверхность экспериментально определяется по **предельной адсорбции X_m на единицу массы дисперсного материала** – максимально возможное количества вещества на поверхности при ее полном заполнении слоем толщиной в одну молекулу (рис 1.2⁸).

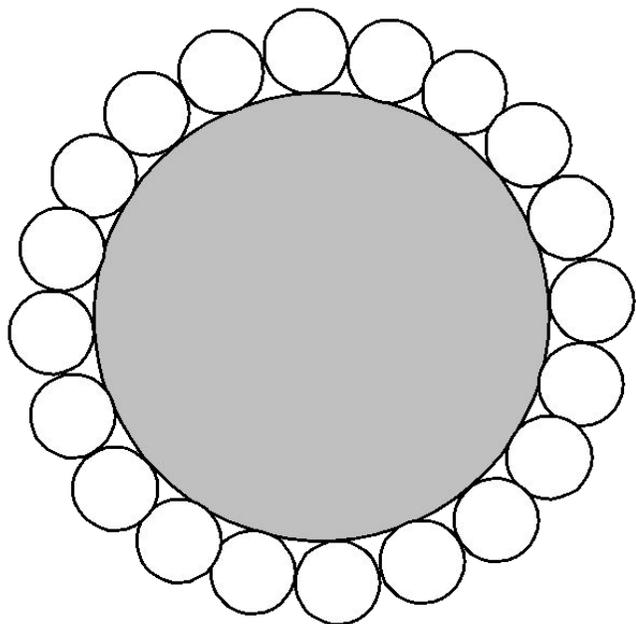


Рис. 1.2
Насыщенный мономолекулярный слой
адсорбированных молекул (светлые
кружки) на поверхности частицы.

- Предельная адсорбция на единицу массы X_m (кмоль/кг) и на единицу площади Γ_m (кмоль/м²) связаны между собой величиной удельной поверхности A_y дисперсного вещества :
- $X_m = \Gamma_m A_y$, откуда $A_y = X_m / \Gamma_m$.
- **Предельная адсорбция Γ_m** на единицу площади определяется только размером адсорбируемых молекул – площадью, которую занимает молекула на поверхности частиц, т.е. s_0 всегда доступная для вычисления :
- $\Gamma_m = 1/s_0 N_A$ и $A_y = X_m s_0 N_A$ (1.4)
- N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{26}$ 1/кмоль)
- Приблизненно $s_0 = d^2$, где d диаметр адсорбируемых молекул: $d = (V_m / N_A)^{1/3}$, $V_m = M/\rho$ - молярный объем адсорбированного вещества в конденсированном состоянии.

- В коллоидных растворах удельная поверхность (до 10^6 м²/кг) и все ее функции достигают физически возможного предела. Внешне коллоидный раствор не отличается от истинного – молекулярного, однако
- три особенности принципиально отличают коллоидный раствор от истинного:
- 1) **Консерватизм** растворенного вещества – в коллоидном растворе оно сохраняет физические свойства монолитного вещества.
- 2) **Универсальность** коллоидного состояния – не существует ограничений по коллоидной растворимости веществ. Любое вещество может быть коллоидно растворено в любом другом.
- 3). **Термодинамическая неустойчивость** коллоидных растворов. В частности, это значит, что они не могут образовываться самопроизвольно.
- Из числа функций, которые присущи только дисперсным системам, особенно высокодисперсным (коллоидным) наиболее важной является адсорбция.

1.2 Адсорбция газов на поверхности твердых тел

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Это простейшая теория. В ней поверхность это геометрическое место размещения слоя присоединенного к ней вещества (газа) толщиной в одну молекулу.

- В любой теории адсорбции ее основное положение касается природы адсорбционных сил.
- В теории Ленгмюра адсорбционные силы по природе близки к химическим: действуют только при контакте молекул с поверхностью, поэтому на одном и том же месте на поверхности может удерживаться только одна молекула. В отличие от типичных химических эти силы не избирательны.
- Адсорбция – динамический процесс: постоянно происходит адсорбция и десорбция

- В любой момент времени какая-то часть поверхности Θ занята адсорбированными молекулами, а оставшаяся часть $(1 - \Theta)$ - свободна. Адсорбция происходит при попаданий молекул на свободную часть поверхности, поэтому **скорость адсорбции**:

- $$q_a = (1 - \Theta) k_a P \quad (1.5)$$

- k_a — кинетическая константа - частота столкновений молекул газа с поверхностью при давлении газа $P = 1$ (Н/м²).

- $$k_a = N_A / (2\pi MRT)^{1/2}$$

- Каждая адсорбированная молекула с некоторой вероятностью k_d может отрываться от поверхности адсорбента, т.е. десорбироваться. **Скорость десорбции с единицы площади адсорбента пропорциональна числу находящихся на поверхности молекул, т.е. доле Θ занятой поверхности (или занятых центров адсорбции):**

$$q_d = k_d \Theta \quad (1.6)$$

- При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны:

- $(1-\Theta) k_a P = k_d \Theta \quad (1.7)$

- Так что

$$\Theta = k_a P / (k_a P + k_d) \quad (1.8)$$

- Объединив постоянные в константу адсорбционного равновесия

- $k = k_a / k_d \quad (1.9)$

- получим:

- $\Theta = kP / (1 + kP) \quad (1.10)$

- В состоянии предельной адсорбции $\Theta = 1$ и $\Gamma = \Gamma_m$. При произвольной степени заполнения поверхности $\Gamma = \Gamma_m \Theta$.

Отсюда следует **уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:**

- $\Gamma = \Gamma_m kP / (1 + kP) \quad (1.11)$

Изотерма мономолекулярной адсорбции

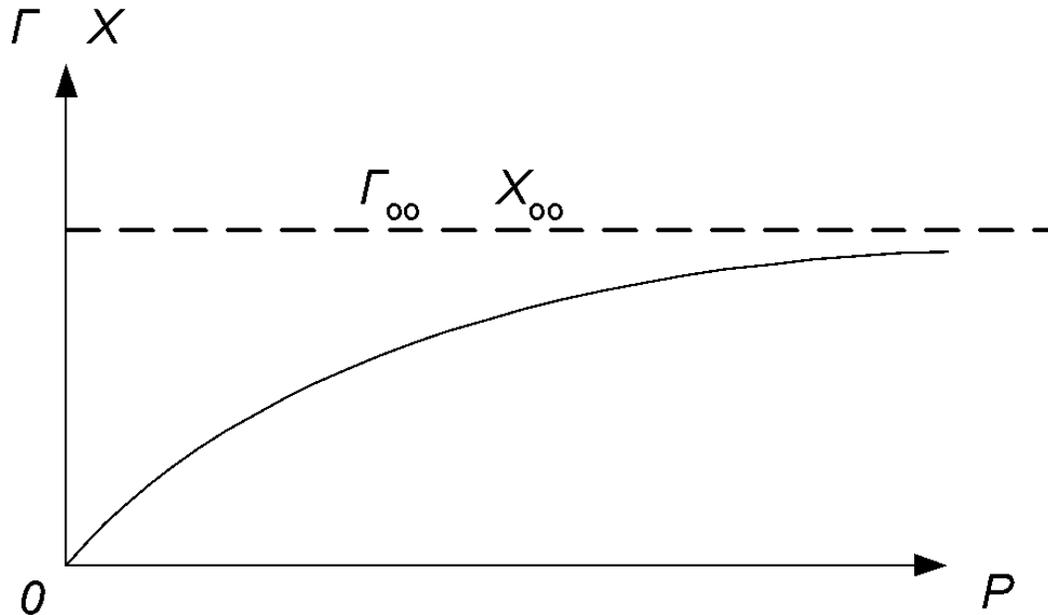


Рис. 1.8
Зависимость адсорбции газа (Γ или X) от его давления P .
 Γ_{∞} и X_{∞} предельные значения адсорбции.

- Предельная адсорбция Γ_m может быть вычислена теоретически $\frac{m}{m_0}$ по формуле (1.4)

$\Gamma_m = 1/s_0 N_A$ и экспериментально – как параметр уравнения изотермы (1.11), после его преобразования к уравнению прямой:

$$p/\Gamma = 1/k\Gamma_m + (1/\Gamma_m)p \quad (1.12)$$

- Экспериментальная величина предела обычно меньше теоретической величины. Это указывает на то, что адсорбция идет только на отдельных участках поверхности, получивших название
- **активные центры поверхности**
- По природе это дефекты структуры твердого вещества
- Открытие активных центров – общенаучное достижение теории Ленгмюра.

Полимолекулярная адсорбция

- Толщина слоя адсорбированного вещества может быть больше размера молекул этого вещества.
- Адсорбционные силы это Ван-Дер-Ваальса. Они не экранируются и действуют через слой адсорбированного вещества.
- Адсорбционные силы характеризуются радиусом действия δ или адсорбционным объемом δA_y и адсорбционным потенциалом ε , зависящим от расстояния x до поверхности.
- Адсорбированный газ конденсируется, образуя пленку жидкости толщиной $x = \Gamma V_m$.
- Адсорбция идет до заполнения всего адсорбционного объема: до $x = \delta$, т.е. адсорбция может быть полимолекулярной.

Изотерма полимолекулярной адсорбции

Поводом для создания теории послужил тот факт, что количество адсорбированного вещества может быть больше, чем в монослое (рис. 1.5)

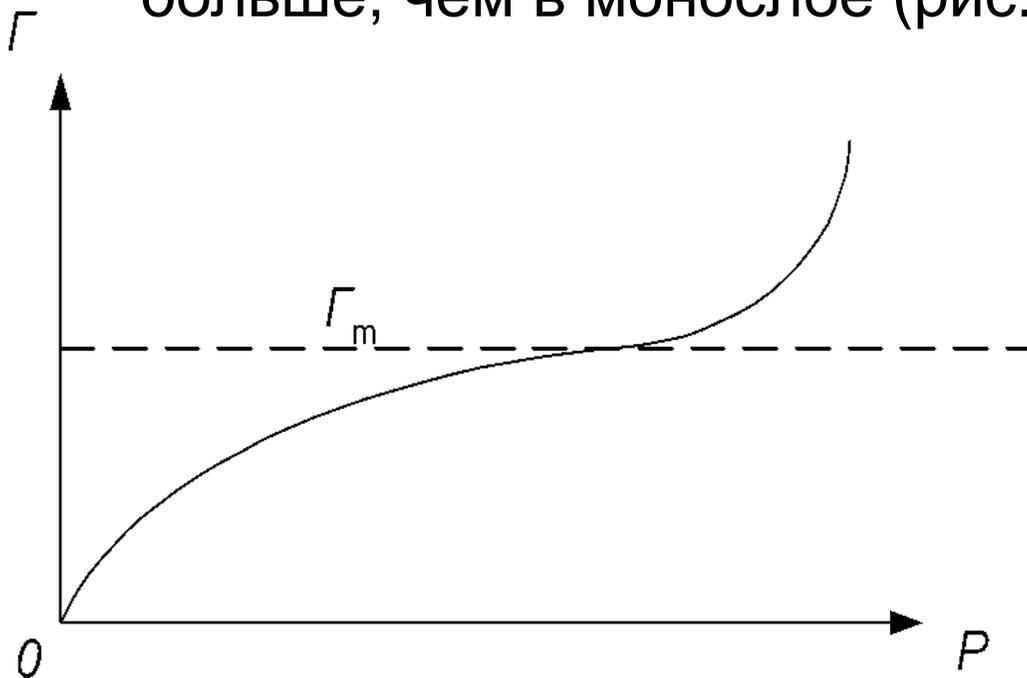


Рис. 1.5
Изотерма полимолекулярной адсорбции. Γ_m предельная величина мономолекулярной адсорбции.

Адсорбционный потенциал – работа переноса моля газа из бесконечности в адсорбционный объем.

- Так как газ конденсируется, то это работа его сжатия от давления P в объеме газа до давления P_s насыщенных паров, т.е.

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P) \quad (1.15)$$

- Каждому значению потенциала ε соответствует расстояние $x = \Gamma V_m$, равное толщине пленки адсорбата.
- График $\varepsilon = f(x)$ называется **характеристической (потенциальной) кривой** данной пары адсорбент-адсорбат. Он инвариантен к температуре адсорбции. ($\varepsilon(x)$, ТОЗ, Дубинин)

Характеристическая кривая

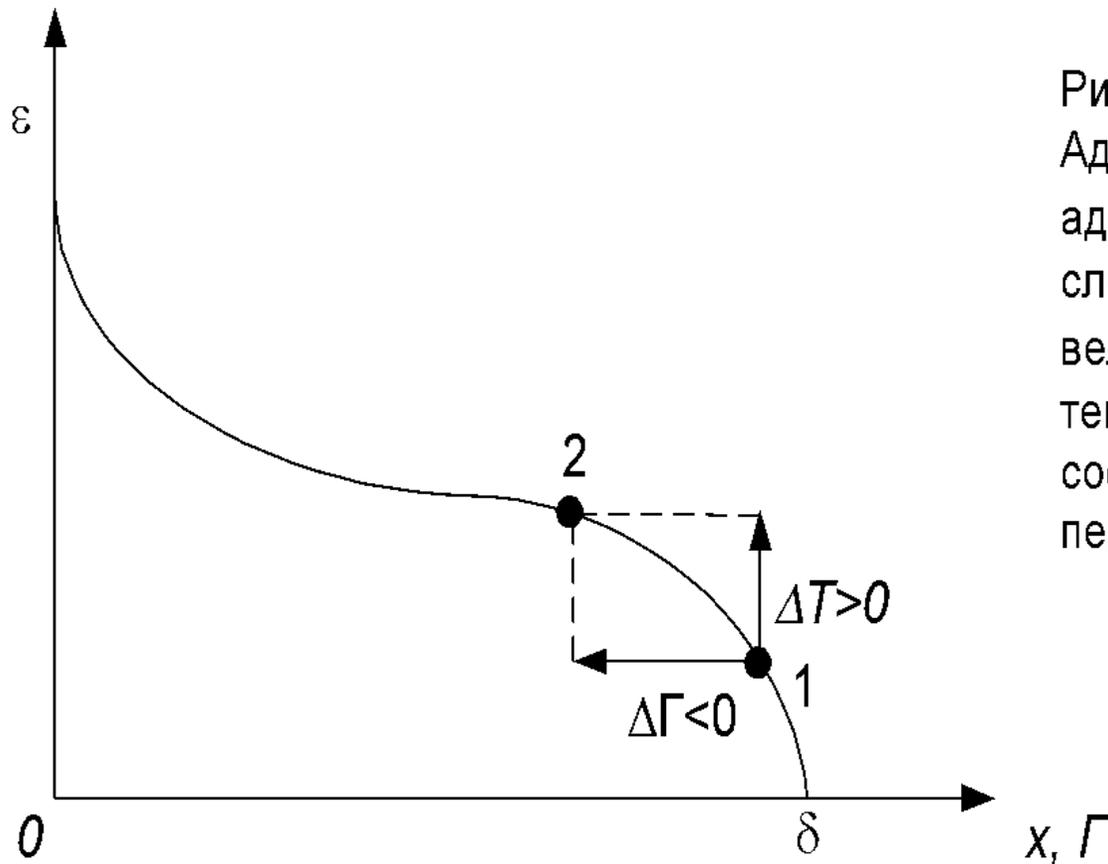


Рис. 1.6
Адсорбционный потенциал - работа адсорбции ε в зависимости от толщины x слоя адсорбированного вещества (от величины адсорбции Γ). При повышении температуры точка, изображающая состояние адсорбционного слоя, перемещается из позиции 1 в позицию 2.

Теория БЭТ

- Адсорбция, как и в теории Ленгмюра, идет на активных центрах.
- Каждая адсорбированная молекула так же является активным центром, поэтому образуется второй, третий, и т.д. слой адсорбата.
- Заполнение каждого слоя описывается уравнением изотермы Ленгмюра, в котором предельная адсорбция для каждого последующего слоя равна величине текущей адсорбции в предыдущем слое.
- Результат суммирования адсорбции по всем слоям:
- $$\Gamma = \Gamma_m k(P/P_s) / \{(1 - P/P_s)[1 + (k-1)P/P_s]\} \quad (1.16)$$
- Это уравнение дает любой известный тип изотермы, в том числе моно и полимолекулярной.
- При малой величине относительного давления P/P_s и $k \gg 1$ оно сводится к уравнению Ленгмюра.

Поверхностное натяжение, поверхностный слой

В математическом (геометрическом) смысле **поверхность характеризуется величиной площади и кривизной. Это упрощенное представление** 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.

Реальная поверхность никогда не бывает абсолютно гладкой: **на молекулярном уровне она шероховата**, а, следовательно, не существует никакой единственной и однозначно выбираемой гладкой границы между фазами. **Реально фазы разделены не математической плоскостью, а слоем, в котором в переменном соотношении присутствуют молекула обеих соприкасающихся фаз** (рис.1,3).

При описании реальных гетерогенных систем невозможно отказаться от применения законов геометрии (вычисления объемов, площадей, размеров частиц и др.), поэтому используется и представление о гипотетической - гладкой границе между двумя фазами. **Гипотетическая гладкая межфазная граница называется разделяющей поверхностью.**

Поверхностный слой

Поверхностный слой – часть гетерогенной системы, свойства которой отличаются от свойств обеих объемных фаз системы

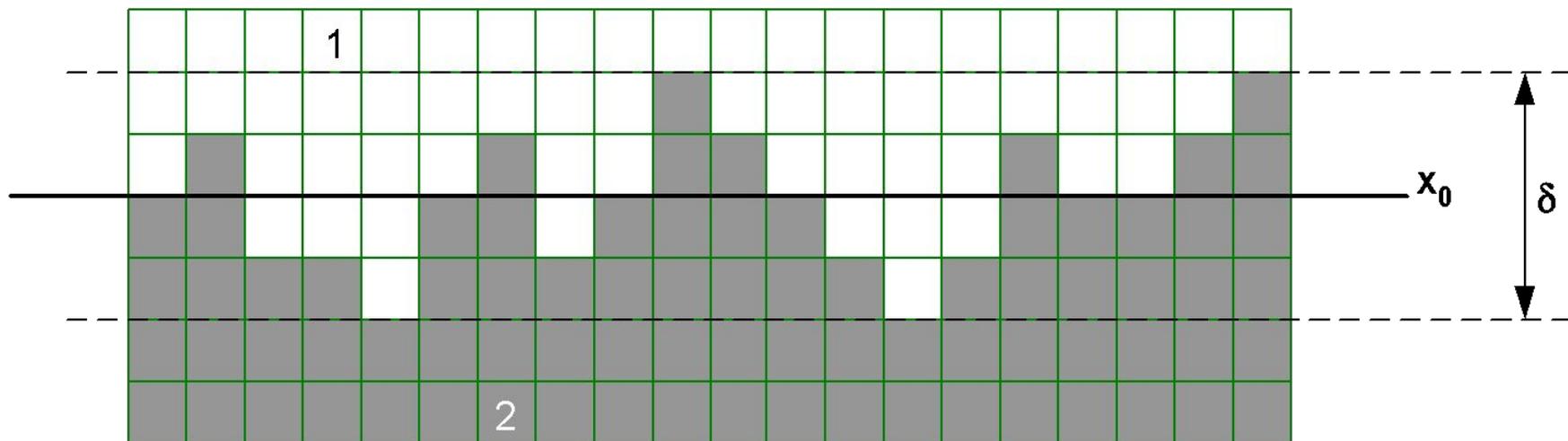


Рис 1.3

Поверхностный слой между фазами 1 (вакуум) и 2 (кристаллическое вещество). Светлые ячейки - не занятые узлы кристаллической решетки, x_0 - разделяющая поверхность, δ - толщина поверхностного слоя.

Задача состоит в том, чтобы вычислить количество N_i i -того компонента во всей системе.

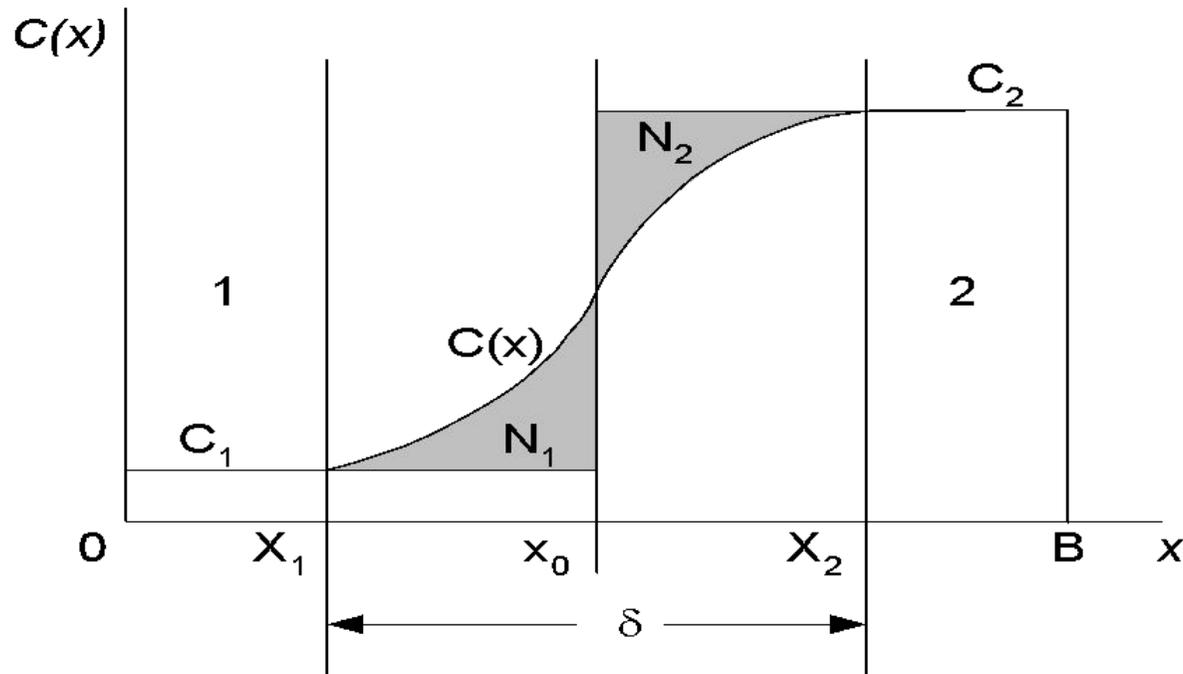


Рис. 1.4

Реальное - кривая $C(x)$ и гипотетическое (C_1, C_2) распределение компонента в двухфазной системе (1 - газ, 2 - жидкость). C_1 и C_2 - концентрации компонента в этих фазах соответственно. Области серого цвета N_1 и N_2 - поверхностные избытки в тех же фазах. X_1 и X_2 - границы поверхностного слоя, X_0 - координата разделяющей поверхности, δ - толщина поверхностного слоя. Отрезок $0B$ - протяженность системы вдоль оси X , 25 нормальной к границе раздела фаз.

- На схеме объемы фаз:
- $v_1 = A(x_0 - 0)$, $v_2 = A(B - x_0)$, $v = A(B - 0)$.
- В **гипотетической системе** концентрация C_i каждого компонента i неизменна до разделяющей поверхности, поэтому
- $N_{i\Gamma} = C_{i1} v_1 + C_{i2} v_2$
- В **реальной системе**

$$N_{i\Gamma} = A \int_0^B C_i dX$$
- A – площадь поверхности контакта фаз
- Поверхностный избыток i -того компонента
- $N_i = N_{i\Gamma} - N_{i\Gamma}$. (на рис. 1.4 $N_i = N_1 - N_2$)
- **Поверхностный избыток компонента, приходящийся на единицу площади межфазной границы N_i / A , называется адсорбцией Γ_i данного компонента.** Графическим образом избытка (и адсорбции) на рис. 1.4 является разница площадей $N_1 - N_2$ под кривой $C_i(X)$ и под двумя прямоугольниками. **Адсорбция, определенная указанным выше способом, зависит от положения x_0 разделяющей поверхности.**

- Что бы придать определенность величине адсорбции следует придерживаться определенной договоренности о положения разделяющей поверхности.
- Разделяющая поверхность, расположенная так, что избыток компонента равен нулю, называется эквимолекулярной по отношению к некоторому компоненту.
- В качестве разделяющей поверхности, относительно которой вычисляются поверхностные избытки компонентов, т.е. их адсорбции, принята поверхность, являющаяся эквимолекулярной по отношению к растворителю.
- Наравне с адсорбцией, имеется избыток свободной энергии и избыток энтропии. Их значение в том, что они связаны между собой и с экспериментально определяемыми величинами термодинамическими уравнениями. Это позволяет вычислять одни свойства и зависимости по другим.
- Что это за величины?

1.4 Поверхностное натяжение

- Поверхностное натяжение это работа образования единицы поверхности в обратимом изотермическом процессе.
- Или сила, действующая на единицу длины контура вдоль поверхности и направленная на ее сокращение
- Непосредственно можно измерить только натяжение жидкости, т.к. твердое вещество невозможно деформировать обратимо, но оно присуще и твердым веществам.
- Натяжение это неотъемлемое свойство межфазной границы - оно всегда существует, когда существует граница. Нет необходимости доказывать наличия натяжения у поверхности, как и наличия массы у тел [1].
- Натяжение является следствием взаимодействия молекул вещества между собой.

Молекулярный механизм натяжения

Классическая трактовка

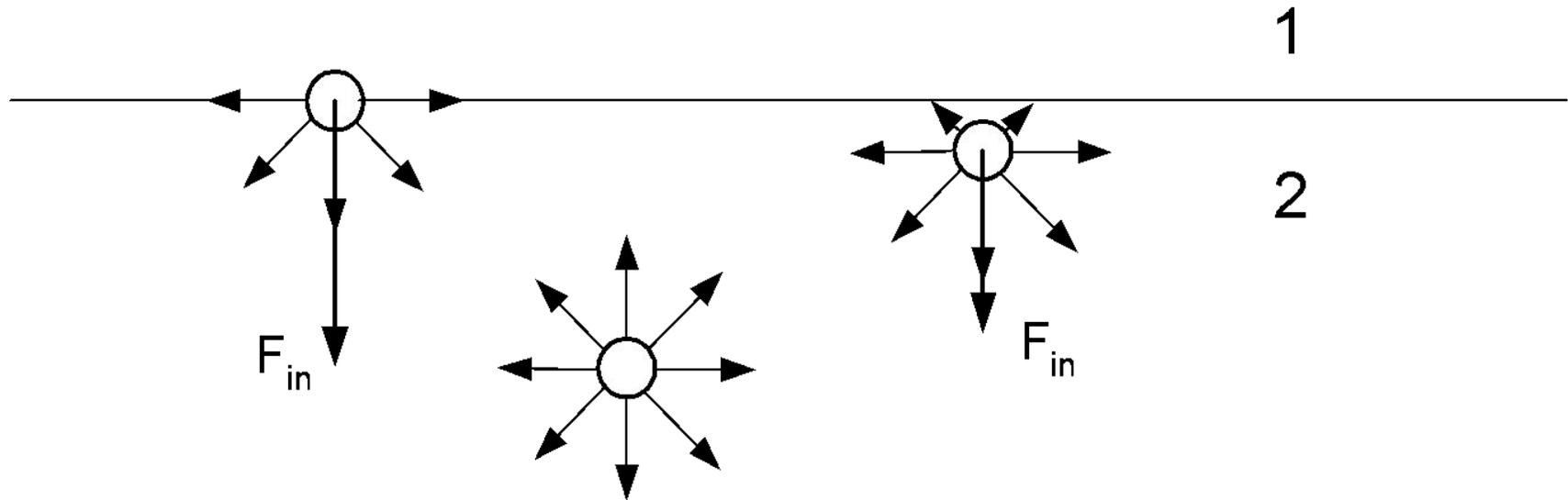


Рис. 1.5

Силы, действующие на молекулу возле границы фаз (1 - газ, 2 - жидкость).

F_{in} - суммарная сила взаимодействия молекулы с жидкой фазой 2.

- Молекулы поверхностного слоя втягиваются вглубь жидкой фазы всеми другим молекулам жидкой фазы.
- Поверхностное натяжение это работа переноса определенного числа молекул из объемной фазы в поверхностный слой, совершаемая против силы их втягивания в глубь жидкости.
- Энергия, подведенная при этом к системе запасается в поверхностном слое как его потенциальная энергия – поверхностное натяжение.
- Натяжение – индивидуальная характеристика любого твердого или жидкого (конденсированного) вещества:
- Чем больше силы межмолекулярное притяжение, тем больше поверхностное натяжение вещества.
- Вода 72, бензол 30, парафины 20, спирты 25, ртуть 470, твердые кристаллические вещества – около 1000 мДж/м²
- Другое следствие тех же сил – внутреннее давление жидкостей, объясняющее их практическую несжимаемость.
- Межфазное натяжение это поверхностное натяжение границы двух несмешивающихся жидкостей, жидкостей и твердых веществ или границы твердых веществ.
- Правило Антонова: Межфазное натяжение равно разности натяжений каждой из фаз на границе с воздухом (во взаимно насыщенном состоянии)

- Приведенная выше трактовка природы поверхностного натяжения не согласуется с рядом фактов. Например, поверхностное натяжение воды можно понизить в три раза небольшими добавками (порядка 1%) растворимых веществ. Сжимаемость воды, являющаяся функцией внутреннего давления, при этом не меняется. Об этом свидетельствует неизменность скорости звука в воде и разбавленных водных растворах.
- Это означает, что объяснение природы поверхностного натяжения следует искать опираясь на универсальные законы природы. Таковым является, в частности, фундаментальное определение работы, как произведения силы на сопряженное с данной силой перемещение (изменение координаты).
- С этих позиций следует подходить и к работе увеличения площади поверхности, как работе деформирования поверхностного слоя вещества.
- При нахождении работы деформирования необходимо иметь ввиду, что 1) фазы гетерогенной системы разделены не гладкой математической поверхностью, а поверхностным слоем, 2) слой анизотропен по структуре (рис. 1.3) и, следовательно, по механическим свойствам – различной способностью противодействовать его деформированию в разных направлениях (рис. 1.6).

Механическая трактовка поверхностного натяжения как работы деформирования поверхностного слоя

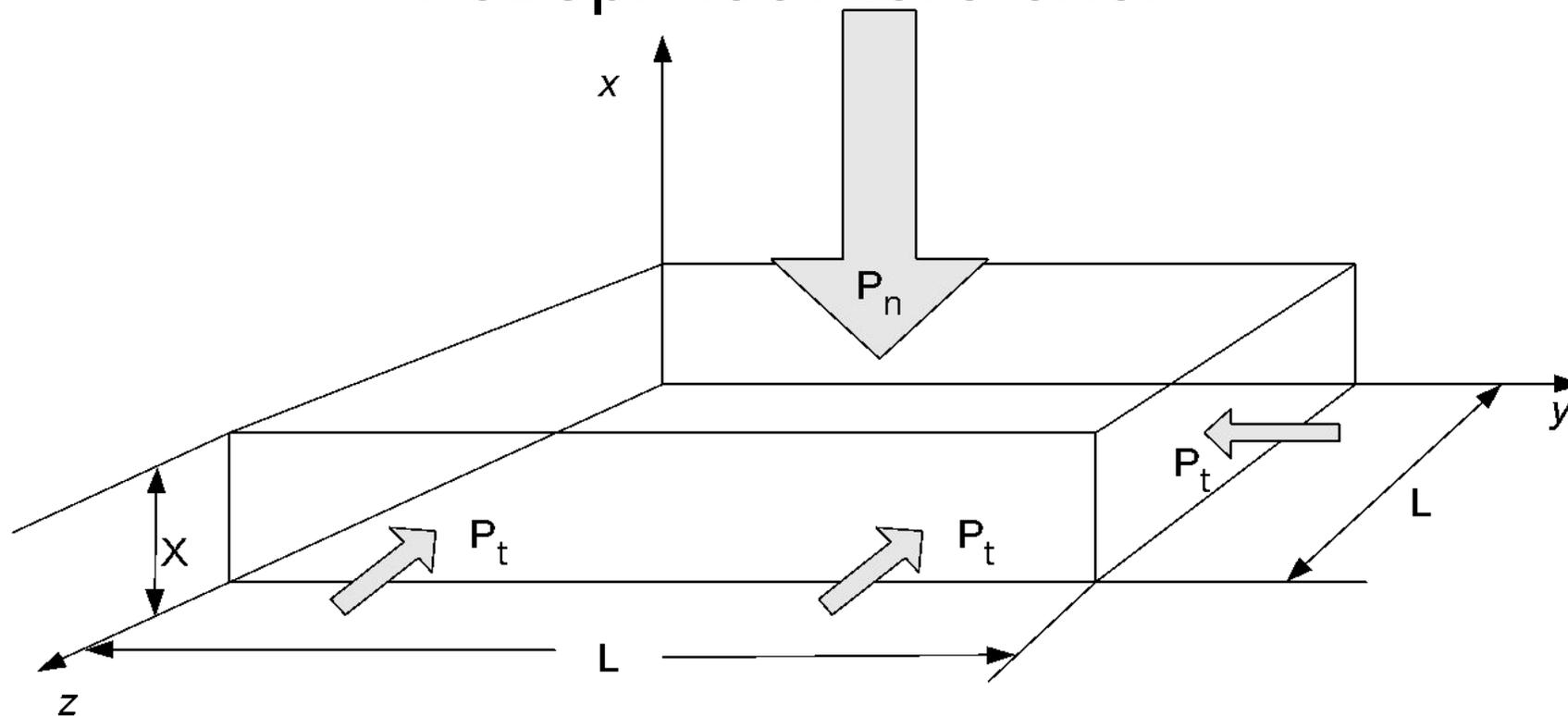


Рис. 1.6

Слой вещества толщиной X в виде прямоугольного параллелепипеда с длиной ребер L и действующие на него давления P_n и P_t

- Согласно определению, работа $dW = \sum F_i ds_i$, где F_i – силы, действующие на грани параллелепипеда и s_i – их перемещения. Для верхней грани $ds = -dX$, а для правой и лицевой граней $ds = -dL$. Знак "-" указывает, что внешние силы уменьшают длины ребер X и L . Силы F_i это $P_n A$ и $P_t XL$ соответственно, поэтому

$$dW = -P_n AdX - 2P_t XLdL \quad \text{или, так как } 2LdL = dL^2 = dA,$$

$$dW = -P_n AdX - P_t XdA$$

Прибавим и вычтем величину $P_n XdA$, учтем, что

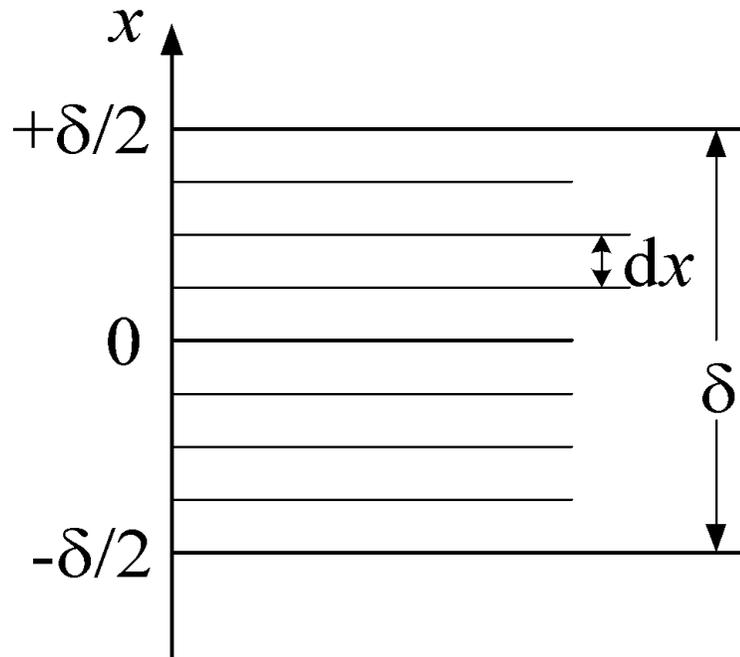
- $-P_n AdX - P_n XdA = -P_n dXA = -P_n dV$, тогда работа деформации слоя вещества толщиной dX будет

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

- Таким образом, если P_n не равно P_t , то при деформировании слоя вещества совершается так же и работа $(P_n - P_t)XdA$, пропорциональная изменению dA его поверхности A .

Работа деформирования поверхностного слоя это сумма (интеграл) работ деформирования тонких слоев:

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



- Рис. 1.7
- Поверхностный слой толщиной δ , как совокупность более тонких слоев толщиной dx . Ось x направлена по нормали к границе раздела фаз

- Согласно определению $\sigma = W/dA$, поэтому

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

- **Это формула Баккера.** Натяжение существует потому, что соприкасающиеся фазы разделены поверхностным слоем с особыми свойствами – структурной (рис.1.3) и механической (рис. 1.6) анизотропией с разной величиной давления в разных направлениях.
- **В гипотетической системе, где фазы разделены математической плоскостью натяжения не может существовать.** На этом основаны термодинамические уравнения для поверхностных избытков (см. ниже уравнения (3.14)).
- **Поверхностное натяжение, как и адсорбция, имеет смысл поверхностного избытка. В данном случае - избытка энергии гетерогенной системы.**
- Плоская граница раздела фаз не может существовать в отсутствие внешних сил, обеспечивающих ее натяжение с силой равной силе поверхностного натяжения. Отсюда следует **еще одно определение поверхностного натяжения:**
- **Это внешняя силы, действующая на единицу длины вдоль межфазной границы фаз и обеспечивающая ее равновесие.**

3. Термодинамика поверхности

Фундаментальное уравнение термодинамики выражает закон сохранения энергии:

изменение dU энергии системы U равно сумме энергий, переданных ей различными воздействиями:

$$dU = \sum_1^{(3.1k)} X_i dx_i$$

Здесь X_i и x_i - параметры, характеризующие состояния системы: X_i - интенсивные параметры, или обобщенные силы, действующие на систему (давление P , температура T , поверхностное натяжение σ , химические потенциалы компонентов μ_i) и x_i – сопряженные с силами обобщенные координаты (экстенсивные параметры: объем v , энтропия s , площадь поверхности A , массы компонентов n_i).

- Уравнения термодинамики это обобщение уравнений механики и связанных с ними понятий: **силы, координаты, энергии, работы.**
- В механике работа это произведение Fdl силы F на путь dl . В термодинамике – произведение $X dx$ – обобщенной силы X на приращение сопряженной координат dx .
- Совершенная работа запасается в теле (объекте), над которым совершена работа, в виде его потенциальной энергии U .
- Физический смысл некоторых термодинамических параметров интуитивно понятен. Это давление P и объем v , поверхностное натяжение σ и площадь поверхности A . Соответственно величины $-PdV$ и σdA – это вклад работы сжатия и увеличения площади в общее изменение энергии системы dU . Смысл других параметров – энтропии s и химического потенциала μ не столь очевиден.
- **энтропия s - сопряженная с температурой T обобщенная координата,**
- **хим. потенциал μ –сопряженная с количеством вещества n обобщенная сила.** Они позволяют выразить изменение энергии системы $dU = Tds + \mu dn$ при ее обмене теплотой Tds и веществом μdn с другими телами или средой.

При наличии ряда компонентов суммируются вклады каждого в изменение химической составляющей энергии $\sum \mu_i dn_i$.

При обмене реальной системы механической работой, теплотой и веществом со внешней средой

$$dU_p = -PdV + Tds_p + \sigma dA + \sum \mu_i dn_{ip} \quad (3.14p)$$

В случае гипотетической (идеализированной) системы

$$dU_r = -PdV + Tds_r + \sum \mu_i dn_{ir} \quad (3.14и)$$

В ней $\sigma = 0$, другой будет энтропия и количество вещества. Объем, температура и давление те же, что и в реальной системе.

Разница $dU_p - dU_r$ это dU_s - изменение поверхностного избытка U_s полной энергии системы в результате внешних воздействий на неё

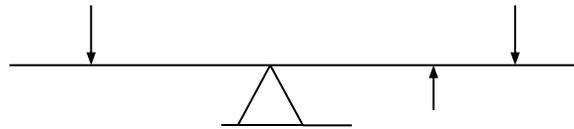
$$dU_s = \sigma dA + Tds_s + \sum \mu_i dn_{is} \quad (3.15)$$

Здесь $S_s = S_p - S_r$ и $n_s = n_p - n_r$ - поверхностные избытки энтропии S и компонента n в гетерогенной системе.

В состоянии равновесия допустимые изменения обобщенных сил ограничены уравнением Гиббса-Дюгема. Это аналог уравнения механического равновесия.

$$s_s dT + Ad\sigma + \sum n_{is} d\mu_i = 0 \quad (3.16)$$

- Механическим аналогом уравнения (3.16) является условие равновесия рычага:



- Стрелы на схеме изображают действующие силы, обобщенные координаты - плечи рычага – расстояния от точки приложения сил до опоры.
- Уравнение (3.16) означает, что нельзя изменить какую-либо одну силу, не нарушив равновесие системы. Для его сохранения необходимо соответственно уравнению изменять и другие силы.
- Поделив все слагаемые уравнения (3.16) на площадь межфазной границы A , получим **адсорбционное уравнение Гиббса**:

$$d\sigma + S dT + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (3.17)$$

- Величины $S = s_s / A$ и $\Gamma_i = n_{si} / A$ представляют собой удельную (на единицу поверхности) избыточную энтропию S гетерогенной системы и адсорбцию Γ_i i -того компонента этой системы

При постоянной температуре

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.18)$$

- Это соотношение 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 – растворенного вещества) отнести к такому положению разделяющей поверхности, которое является эквимолекулярным по отношению к растворителю, т.е. принять, что $\Gamma_2 = 0$. Опуская индексы имеем
- $d\sigma = -\Gamma d\mu$. Из формулы $\mu = \mu_0 + RT \ln c$ и $d\mu = RT dc/c$ получим **уравнение изотермы адсорбции Гиббса**

(3.19)

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

Поверхностное натяжение растворов и адсорбция

- Двухкомпонентный раствор – смесь молекул двух разных веществ. Молекулы различаются полярностью – энергией их взаимодействия, поэтому втягиваются в объемную фазу с разной силой (внутренним давлением). В итоге **поверхность обогащается теми молекулами, которые втягиваются слабее – это менее полярный компонент раствора. Мерой полярности служит поверхностное натяжение компонента.** Например, поверхность раствора спирта ($\sigma=25$ мН/м) в воде ($\sigma=72$ мН/м) обогащается спиртом, поверхность водного раствора NaCl ($\sigma=114$ мН/м при 800 °С) обеднена электролитом.

- Адсорбция компонента это изменение его концентрации в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемной фазе.
- Если концентрация на поверхности больше, чем в объеме, то адсорбция положительна, и адсорбция отрицательна в обратном случае.
- Адсорбция равна нулю, если состав поверхностного слоя не отличается от состава объемной фазы

- Адсорбция на границе раствор/воздух не поддается прямому измерению, поэтому на практике она вычисляется по
- **Уравнению изотермы Гиббса.**

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

- Им можно воспользоваться только располагая

изотермой поверхностного натяжения раствора – зависимостью его натяжения от концентрации.

Из уравнения Гиббса следует правило адсорбции:

- положительно адсорбируются ($\Gamma > 0$) вещества, которые понижают натяжение раствора при увеличении его концентрации ($d\sigma / dc < 0$), отрицательно адсорбируются ($\Gamma < 0$) вещества, повышающие натяжение ($d\sigma / dc > 0$) и не адсорбируются ($\Gamma = 0$) вещества, которые не изменяют натяжение раствора ($d\sigma / dc = 0$).

- Уменьшить натяжение раствора можно только путем введения в него вещества с меньшим натяжением, чем у растворителя, а увеличить – введением вещества с большим собственным натяжением. (рис.4.1):

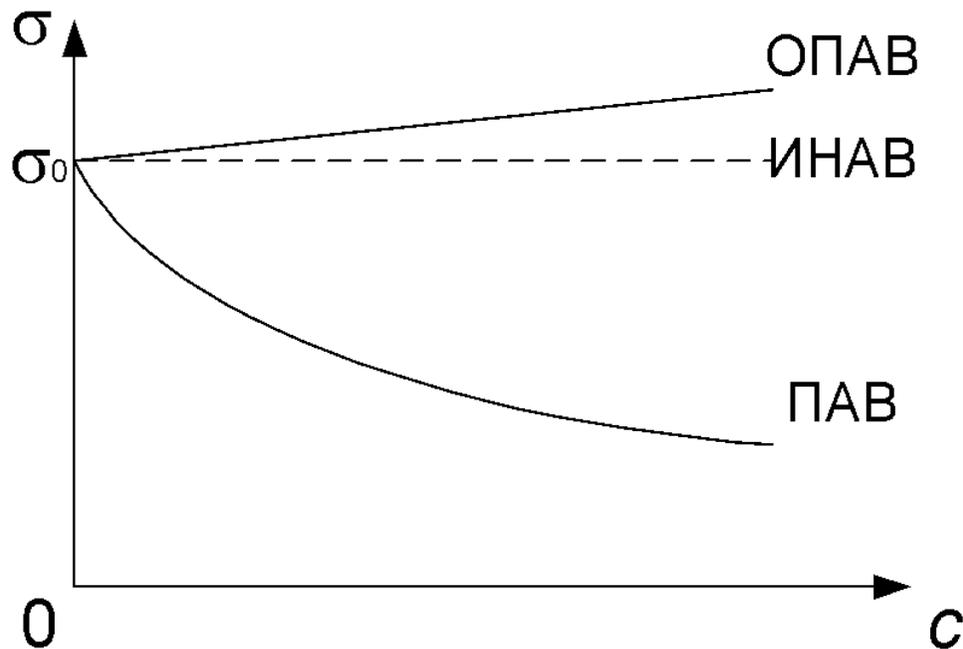


Рис. 4.1
Изотерма натяжения раствора положительно поверхностно активного вещества (ПАВ), отрицательно поверхностно активного вещества (ОПАВ) и инактивного вещества (ИНАВ).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

- ПАВ – вещества, способные изменять натяжение раствора при изменении их концентрации в растворе. В том числе:
- Положительно поверхностно-активные вещества понижают натяжение с увеличением их концентрации (график ПАВ на рис 4.1). Они наиболее важны для технологии и потому обозначение «ПАВ» относится к ним.
- Отрицательно поверхностно-активные вещества – ОПАВ – повышают натяжение раствора с увеличением их концентрации (график ОПАВ на рис. 4.1). Это электролиты.
- Инактивные вещества – ИНАВ не влияют на натяжение раствора. Это теоретическая абстракция.

- Поверхностное натяжения раствора определяется составом поверхностного слоя.
- Если состав поверхностного слоя останется таким же как состав объемной фазы, т.е. адсорбция отсутствует, то натяжение будет изменяться пропорционально составу раствора (сплошная прямая на рис. 4.2).

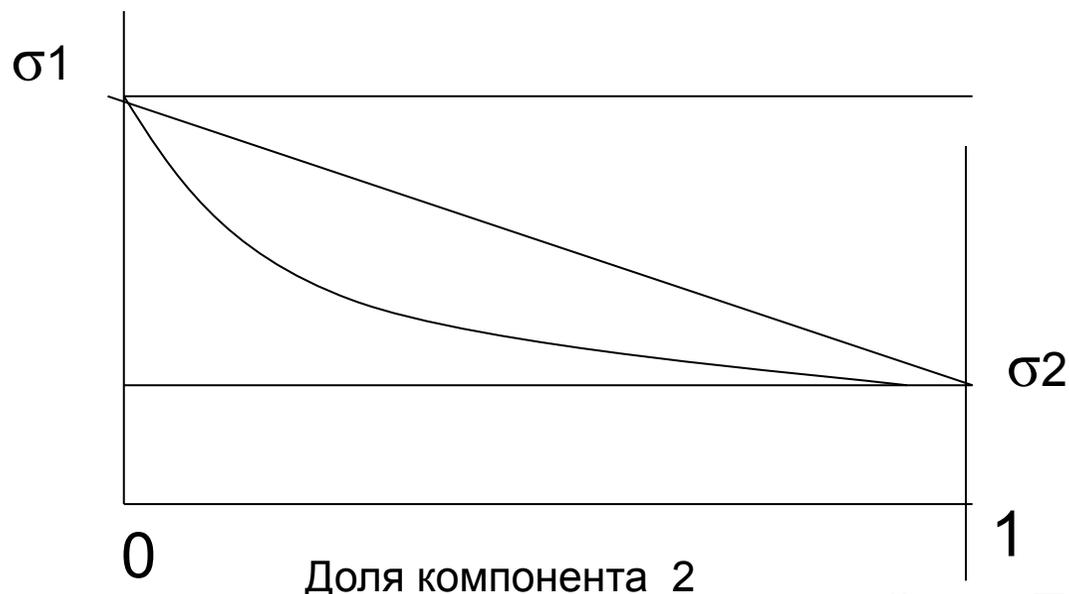


Рис. 4.2
Гипотетическая изотерма натяжения при отсутствии адсорбции (сплошная прямая) и при положительной адсорбции (пунктирная кривая)

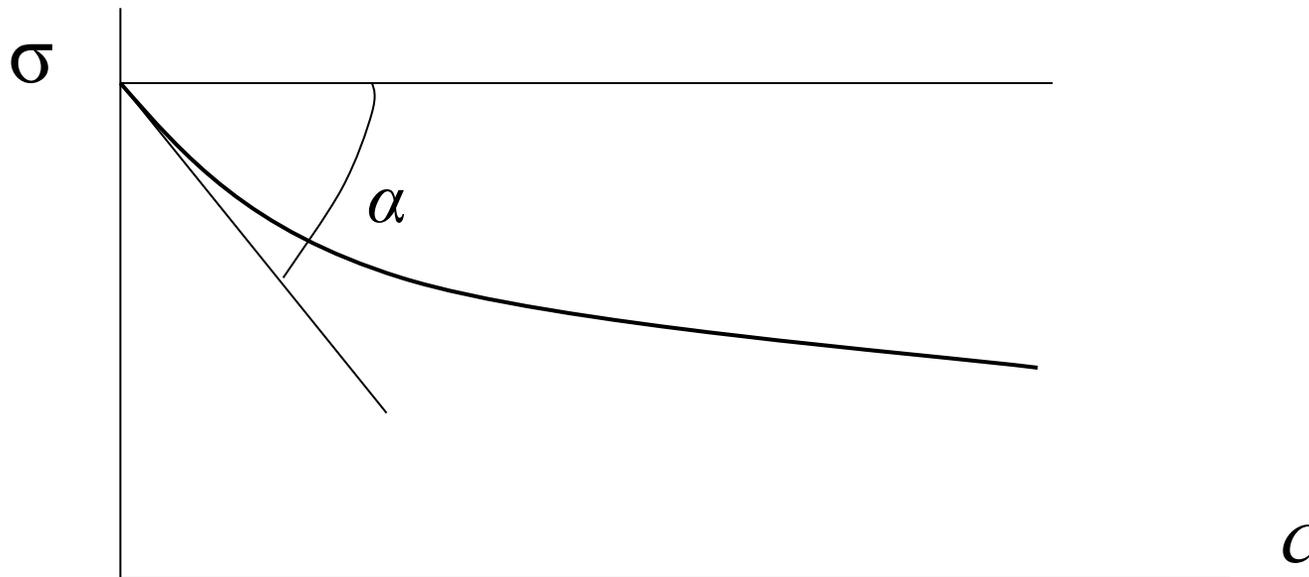
- Фактически эта зависимость нелинейная. Причина – адсорбция. Она обогащает поверхность менее полярным компонентом, усиливая эффект его присутствия в поверхностном слое раствора.
- Адсорбция ведет к нелинейной зависимости натяжения от состава
- Для практики важна возможность уменьшать поверхностное натяжение, т.к. при этом уменьшается избыточная (поверхностная) энергия дисперсной системы σA_y и повышается ее термодинамическая устойчивость. Для этого и предназначены поверхностно-активные вещества (ПАВ).

- По химическому строению **ПАВ – дифильные вещества** – состоят из полярной (гидрофильной) группы (-ОН, -СООН, -NH₃ОН, -OSO₃H и др.) и неполярного (гидрофобного) радикала –R. Спирты (R-ОН) – типичные представители ПАВ. Органические кислоты R-СООН и основания R-NH₃ОН обычно не растворимы, а их соли – R-СООНa и R-NH₃Cl растворимы.
- **Полярная группа обеспечивает растворимость в воде, а неполярная – низкую полярность и малое собственное натяжение** вещества, благодаря чему оно и способно понижать натяжение раствора.
- Сказанное выше и ряд ниже следующих положений относятся к активности ПАВ по отношению к водным растворам.

- Способность вещества понижать натяжение характеризуется его **поверхностной активностью**:

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(- \frac{d\sigma}{dc} \right)$$

- Графически это крутизна начального участка **изотермы поверхностного натяжения** – зависимости натяжения от состава раствора (рис. 4.3), т.е.



$$G = \operatorname{tg} \alpha$$

Рис. 4.3
Поверхностная
активность

- Поверхностная активность определяется соотношением сродства к воде полярной и неполярной частей дифильной молекулы. Количественно – эмпирической величиной - ГЛБ (гидрофильно-липофильным балансом) или отношением растворимости в воде и в неполярном растворителе, например, в гексане.
- В гомологическом ряду ПАВ поверхностная их активность в водных растворах следует **правилу Траубе**:
**ПОСЛЕДУЮЩИЙ ЧЛЕН РЯДА АКТИВНЕЕ
ПРЕДЫДУЩЕГО В СРЕДНЕМ В 3,2 РАЗА** или

$$G_{n+1} / G_n = 3,2.$$

Здесь n – число атомов углерода в неполярной части молекулы ПАВ.

Семейство изотерм ряда спиртов на рис. 4.4 иллюстрирует это правило.

- Чем больше поверхностная активность, тем круче падение натяжения с ростом концентрации. **Предельная величина натяжения одинакова для всех членов ряда.**

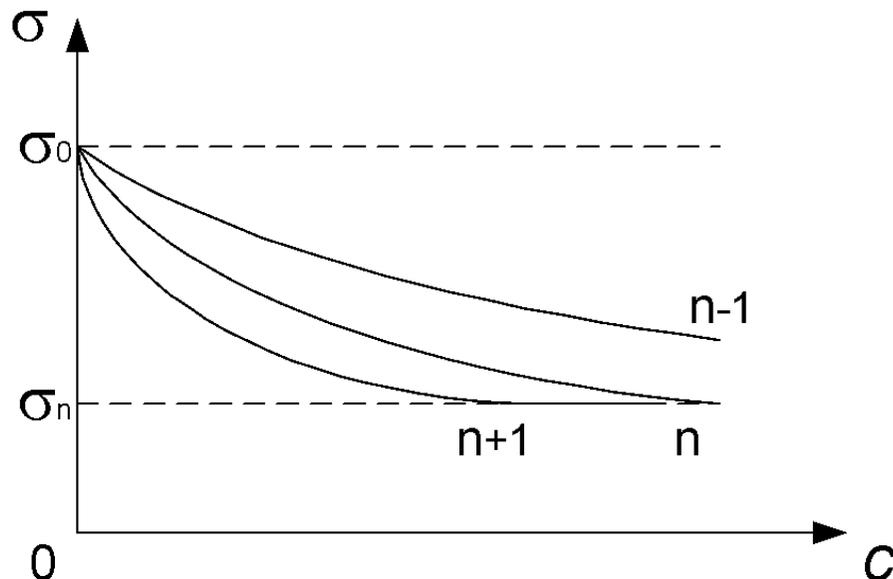


Рис. 4.4

Семейство изотерм натяжения ПАВ одного гомологического ряда. n - число атомов углерода в молекуле типа $C_nH_{(2n+1)F}$, F - полярная группа.

- Численное значение коэффициента Траубе 3,2 относится к водным растворам при комнатной температуре. С повышением температуры он уменьшается
- Адсорбция – форма выделения вещества из раствора – чем меньше растворимость, тем больше адсорбция и обусловленный ею эффект понижения натяжения.
- С увеличением температуры растет растворимость и падает активность.

Эмпирическая формула Шишковского:

Аналитическое описание изотермы натяжения

$$\bullet \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + kc) \quad (4.1)$$

σ_0 - натяжение растворителя, σ – натяжение раствора

B - константа общая для всех членов ряда. Близка по смыслу к предельной величине эффекта $\Delta\sigma$ – разнице натяжений растворителя и чистого ПАВ

k – индивидуальная константа каждого ПАВ

Из (4.1)
$$-\frac{d\sigma}{dc} = B \frac{k}{1 + kc} \quad (4.2)$$

Отсюда, при $c \rightarrow 0$ $Bk = G$ и по правилу Траубе

$$k_{n+1}/k_n = G_{n+1}/G_n = 3.2 \quad (4.3)$$

В формуле (4.1) k это мера поверхностной активности ПАВ

Изотерма адсорбции. Анализ уравнения Гиббса

- Рассмотренная выше на качественном уровне связь адсорбции и натяжения предполагает, что при некоторой концентрации раствора поверхность насыщается растворенным веществом, т.е. адсорбция достигает предельной величины Γ_m (рис. 4.5), а натяжение – постоянной величины, равной натяжению чистого растворенного вещества.

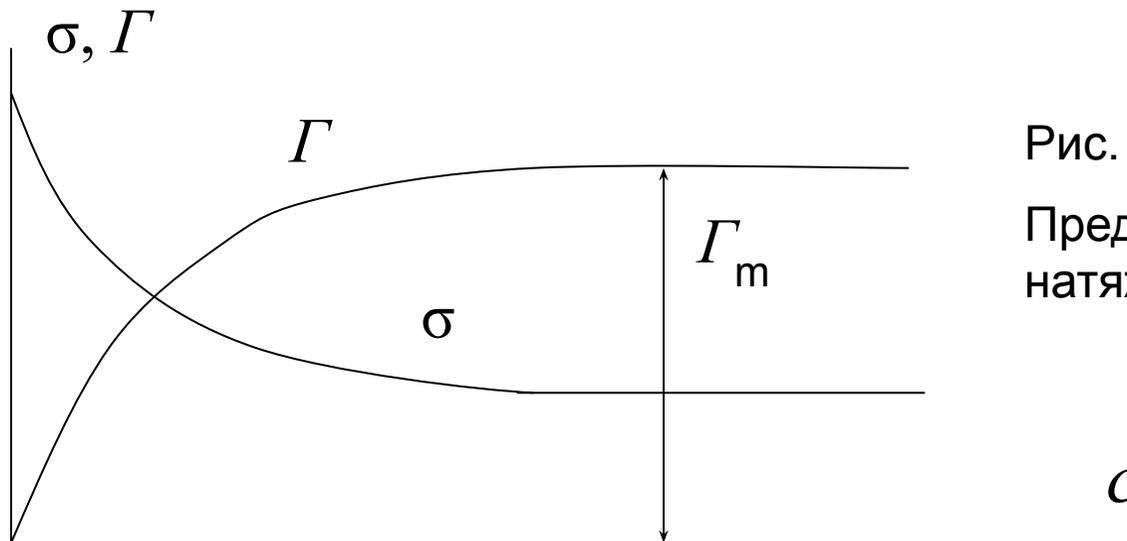


Рис. 4.5

Предполагаемые изотермы
натяжения и адсорбции

- Однако, в соответствии с уравнением Гиббса (3.1) – при большой концентрации раствора -

в области постоянстве натяжения $d\sigma/dc=0$ и $\Gamma=0$,

что противоречит исходной предпосылке о наличии предельной адсорбции.

С другой стороны стремление адсорбции к пределу Γ_m следует из того же уравнения Гиббса, если изотерма натяжения описывается формулой Шишковского. Тогда производная $d\sigma/dc$ определяется формулой (4.2) и при ее подстановке в уравнение Гиббса получим:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \frac{kc}{1 + kc} \quad (4.4)$$

Это уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, в котором $\Gamma_m = B/RT$.

Отсюда видна связь константы B эмпирического уравнения Шишковского с физически определенными константами: $B = \Gamma_m RT$

- Таким образом, одно и то же уравнение дает разные, взаимоисключающие зависимости (рис. 4.6 кривые 1 и 3).
- Однако ни одна из них не соответствует смыслу адсорбции, как **поверхностного избытка**. Избыток ПАВ по определению должен быть положительным и убывать при увеличении концентрации раствора после насыщения поверхности, т.к. концентрация на поверхности достигает 100%, а в растворе она меньше. Избыток и адсорбция равны нулю, если и в растворе концентрация равна 100% (кривая 2).

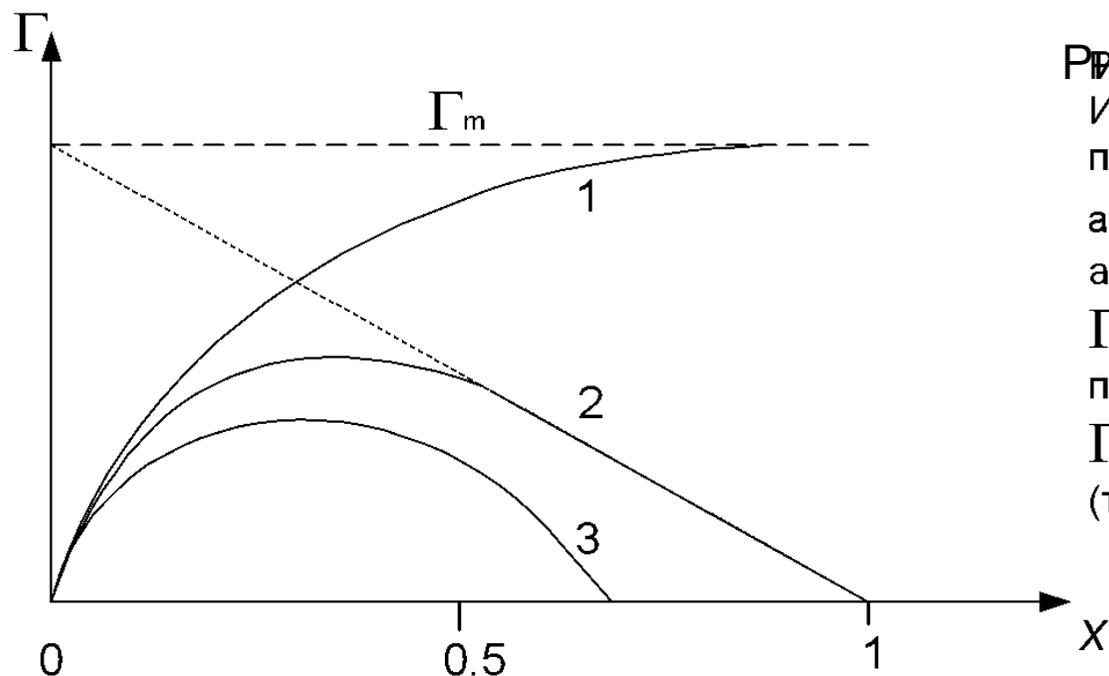


Рис. 4.6

Изотермы адсорбции Ленгмюра (1), поверхностного избытка (2) и изотерма адсорбции Гиббса (3). X - мольная доля адсорбируемого вещества в растворе, Γ_m - его предельная адсорбция, пунктирная линия - уравнение прямой $\Gamma = \Gamma_m - V_a X$, V_a - адсорбционный объем (толщина адсорбционного слоя).

- Причина несовпадения изотерм адсорбции (графиков 1 и 3), полученных разными способами обработки экспериментальной изотермы натяжения – отличие фактической зависимости натяжения от концентрации и предполагаемой по уравнению Шишковского.
- Еще одна причина – уравнение изотермы Гиббса в форме (3.2) применимо при малых концентрациях раствора.
- Уравнения Гиббса и Ленгмюра в принципе не могут давать совпадающих результатов так как относятся к разным понятиям: избытку и полному количеству вещества на поверхности раздела фаз.
- На практике используются вещества с высокой поверхностной активностью, которые дают насыщенные адсорбционные слои при концентрации порядка 1%.
- В этом случае можно использовать любое уравнение и они будут давать практически совпадающие зависимости.
- Адсорбция как технологический прием разделения компонентов раствора не имеет смысла при больших концентрациях растворенного вещества, т. к. расход адсорбента при этом будет неприемлемо большим. В подобных случаях для разделения компонентов применяется перегонка. С этой точки зрения ход изотерм натяжения и адсорбции при больших концентрациях раствора не представляет интереса.
- В некоторых технологиях адсорбция имеет решающее значение и при соотношении компонентов раствора близком к 1:1. Например, при кристаллизации расплавов, в том числе, металлов.

Правило Траубе для адсорбций

- Константа k изотермы Ленгмюра совпадает с одноименной константой уравнения Шишковского и, следовательно, пропорциональна поверхностной активности G . Поэтому при $c \ll 0$ обе изотермы: Гиббса и Ленгмюра дают одинаковый результат: $\Gamma = cG/RT$ - адсорбция пропорциональна поверхностной активности. Предельная адсорбция $\Gamma_m = B/RT$ всех гомологов одинакова (рис. 4.7). Поэтому при малых концентрациях $\Gamma_{n+1}/\Gamma_n = 3.2$

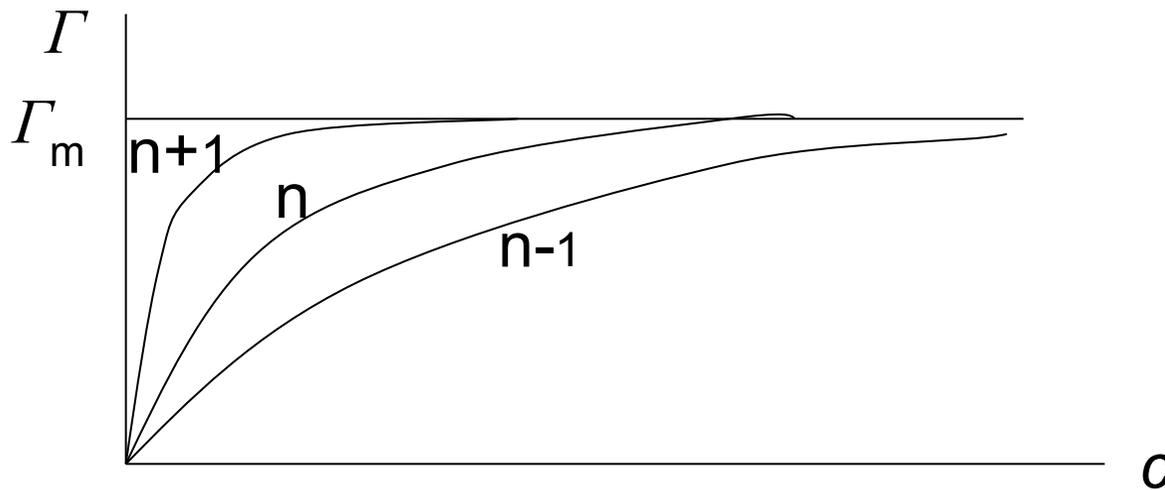


Рис. 4.7
Изотермы адсорбции гомологов из водных Растворов, n - число атомов углерода в молекуле ПАВ.

Полуколлоиды

- Полуколлоиды – вещества способные в зависимости от условий образовывать истинные или коллоидные растворы. К их числу относятся многие ПАВ.
- Истинный раствор обратимо переходит в коллоидный при повышении концентрации ПАВ или понижении температуры.
- В состоянии коллоидного раствора молекулы ПАВ объединяются в мицеллы (рис. 4.14).

Основная характеристика мицеллообразующих ПАВ это

ККМ – (Критическая Концентрация Мицеллообразования) - концентрация ПАВ, при котором раствор переходит в коллоидное состояние.

- ККМ определяется по изменению характера зависимости свойств раствора от его концентрации: поверхностное натяжение σ перестает уменьшаться, а мутность (коэффициент рассеяния света K_r) начинает увеличиваться с ростом концентрации раствора (рис. 4.13)

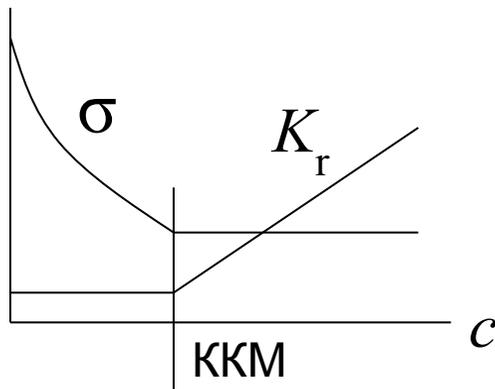


Рис. 4.13

ККМ – точка излома графика

При ККМ мицеллы имеют сферическую форму. С увеличением концентрации ПАВ мицеллы становятся цилиндрическими и далее – пластинчатыми (рис. 4.14). Выше ККМ концентрация молекулярной формы ПАВ не зависит от валовой концентрации ПАВ в растворе.

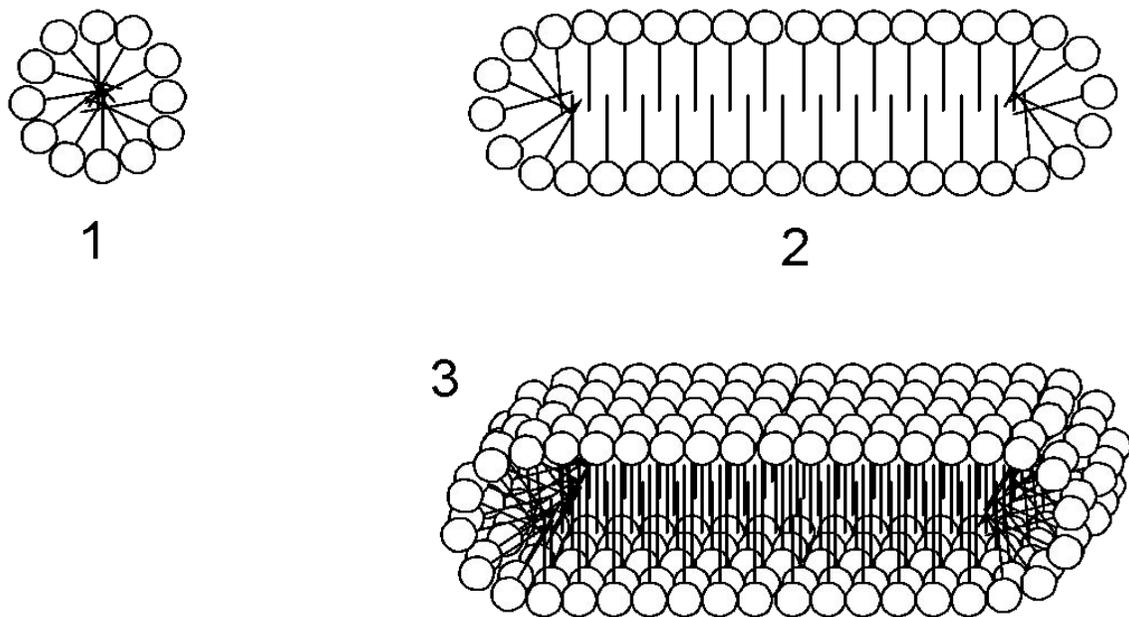


Рис. 4.14

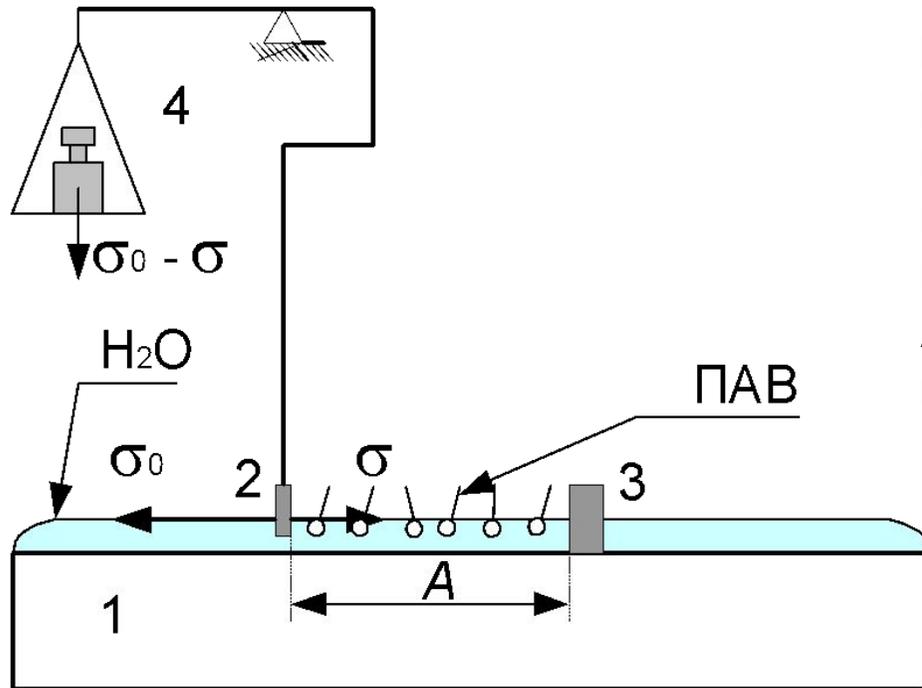
Структура мицелл ПАВ в водной среде. 1 - сферическая, 2 - цилиндрическая, 3 - пластинчатая мицеллы.

Применение мицеллярных растворов

- **Солюбилизация** – растворение нерастворимого. **Мицеллярные растворы способны растворять вещества, которые в чистом растворителе не растворяются.** Например, водный раствор ПАВ способен растворять бензол в больших количествах.
Это возможно благодаря переходу молекул нерастворимых в воде веществ внутрь мицелл.
- Солюбилизация – начальный этап расщепления и усвоения пищевых жиров.
- Полуколлоиды наиболее эффективные стабилизаторы дисперсных систем
- **На солюбилизации и стабилизации основано моющее действие.** Мицеллообразующие ПАВ – основа всех промышленных моющих средств.
- Жидкокристаллическое вещество - **основной компонент ЖК дисплеев** – **концентрированное мицеллярное термотропное вещество.**

Строение адсорбционных слоев

- **Опыты Ленгмюра**



Нерастворимое в воде ПАВ, типа стеариновой кислоты, наносится на ограниченную поверхность воды A в виде раствора в летучем неполярном растворителе, например, бензоле. После испарения растворителя на поверхности воды остается известное количество N молекул ПАВ на известной площади A . Адсорбция $\Gamma = N/A$ (молекул на единицу площади)

Рис. 4.15

Весы Ленгмюра. 1 - кювета, 2 - легкий барьер, 3 - тяжелый барьер, 4 - весы, A - площадь занятая слоем ПАВ.

В опытах при фиксированном и известном N изменяется площадь A , а весами измеряется сила F , действующая на легкий барьер.

По смыслу удельная сила $p = F/A$ это давление двумерного газа молекул ПАВ на барьер, а по сути $p = \sigma_0 - \sigma$ - разность поверхностных натяжений по обе стороны барьера. Типовые зависимости двумерного давления от занятой молекулами ПАВ площади показаны на рис. 4.16



Рис. 4.16

Рис. 4.6

Изотермы давления $p(A)$ разных веществ в двумерном состоянии (схематично). A - площадь на один моль вещества. Цифры возле кривых - число атомов углерода в молекулярной цепи.

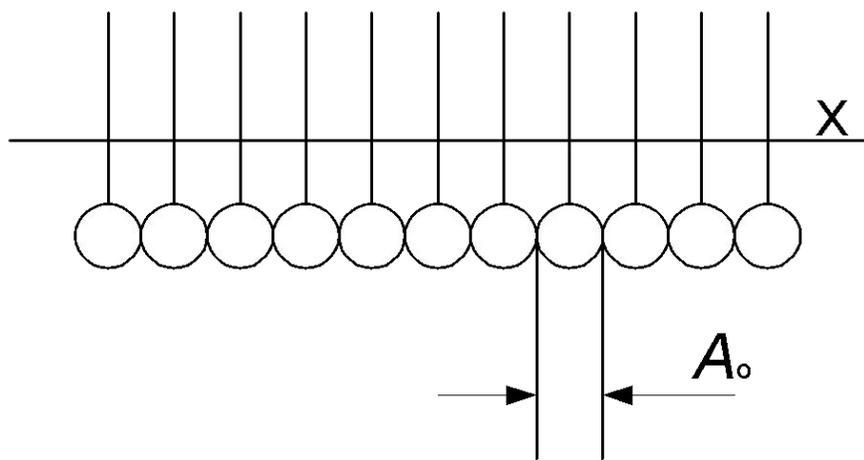
- Большой величине площади соответствует малая величине адсорбции N/A и малая степень заполнения поверхности $\Theta = \Gamma / \Gamma_m$. Разреженный адсорбционный слой ведет себя как двухмерный газ: При этом вид изотермы p - A подобен изотерме идеального газа $pV = NRT$. Это следует из уравнения Гиббса: При $c \ll 0$

$$\Gamma = N/A = -c(\sigma - \sigma_0)/RT(c - 0) = (\sigma_0 - \sigma)/RT = p/RT \quad \text{или} \\ pA = NRT \quad (4.5)$$

- Из равенства $p = \sigma_0 - \sigma$ следует, что действие ПАВ - снижение натяжение растворов обусловлено тепловым движением находящихся на поверхности молекул ПАВ и их давлением на контур, ограничивающий часть поверхности. Это ведет к увеличению тангенциальной составляющей давления P_t и понижению натяжения соответственно формуле Баккера .

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

- При сжатии адсорбционного слоя может наступить его конденсация – он становится несжимаемым – сопротивление сжатию резко возрастает при $A \leq A_0$.
- Конденсация происходит при одинаковой величине площади A_0 независимо от молярной массы гомологов ПАВ. Молекулы гомологов отличаются только длиной, поэтому
- в конденсированном состоянии они могут занимать одинаковую площадь только при перпендикулярной ориентации к поверхности (рис. 4.17)
- Такое состояние соответствует насыщенному мономолекулярному адсорбционному слою, в котором



$$\Gamma_m = N/A_0 \quad (4.6)$$

Рис. 4.17

Схема строения мономолекулярного насыщенного адсорбционного слоя ПАВ на границе X жидкость/газ.

A_0 - посадочная площадка молекулы ПАВ.

- Опыты Ленгмюра впервые позволили измерить размеры молекул ПАВ – посадочную площадку A_0 и их длину, поскольку она равна толщине пленки δ конденсированного вещества $\delta = V_M / N_A A_0$, где V_M – молярный объем ПАВ, N_A - число Авогадро.
- Опыты Ленгмюра показали, что адсорбционный слой, в зависимости от степени его насыщения, может находиться в состоянии идеального газа или в состоянии конденсированного (твердого или жидкого) несжимаемого вещества с соответствующими механическими свойствами.
- Опыта Ленгмюра раскрыли природу действия ПАВ на натяжение растворов и связь предельной адсорбции с размером молекул.

Капиллярные явления

- Капиллярные явления обусловлены кривизной границы раздела двух фаз. Следствие этих явлений: никакие нанообъекты с плоской поверхностью не могут существовать автономно. Поверхностное натяжение стремится любому объекту придать такую форму, при которой его поверхность минимальна. Свободно висящая капля жидкости приобретает форму сферы некоторого радиуса r . Ей соответствует минимальная площадь межфазной границы $A=4\pi r^2$ и минимум поверхностной энергии σA .
- Если существует объект с плоской поверхностью, то существуют и внешние силы, поддерживающие его форму.
- Основным следствием искривления поверхности является возникновение капиллярного давления.

Капиллярное давление это разность давлений в двух фазах, разделенных искривленной границей. На примере капли жидкости можно установить количественную связь кривизны и давления. Выделим часть капли – ее сегмент (рис. 2.1). В соответствии с принципами механики (статики) для сохранения равновесия сегмента отброшенную часть капли следует заменить силами, с которыми она действовала на сегмент.

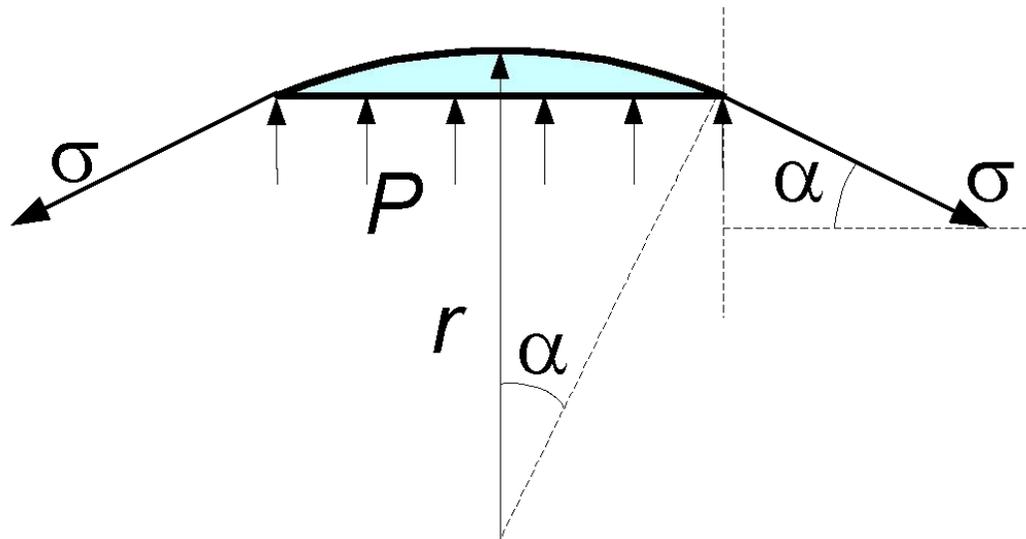


Рис. 2.1
Силы, действующие на сегмент
капли : σ - поверхностное
натяжение, P - капиллярное
давление, r - радиус капли.

- Это сила поверхностного натяжения, пропорциональная длине окружности основания сегмента и сила разности давлений в капле и внешней среде, пропорциональная площади основания сегмента. По условию равновесия сегмента векторная сумма этих сил равна нулю:
- $2\pi r \sin\alpha \cos(\pi/2 - \alpha)\sigma - \pi (r\sin\alpha)^2 (P_1 - P_2) = 0$
- Отсюда следует формула Лапласа:
- $P_k = 2\sigma/r \quad (2.1)$
- где $P_k = P_1 - P_2$ - капиллярное давление - разность давлений двух фаз 1 и 2, разделенных искривленной поверхностью.
- Положительный знак означает, что давление внутри капли выше, чем во внешней среде. Знак и величина P_k не зависит от того, какая фаза находится внутри капли, а какая снаружи. Давление всегда повышено в той фазе, которая охватывается поверхностью.

Обобщение понятие радиуса в формуле Лапласа на случай несферической капли

- При произвольной форме капли (поверхности) формула Лапласа (2.1) имеет вид
- $P_k = K\sigma$, где $K = 1/r_1 + 1/r_2$,
- 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 случае сферы $r_1 = r_2 = r$ и $K = 2/r$.

- В равновесии давление в разных местах внутри замкнутой поверхности (и сосуда) одинаково.
- Если имеется несферичность капли, то это означает, что на разных участках поверхности различно или натяжение или внешнее давление. Причины различия: анизотропия свойств жидкости, наличие градиента температуры или состава вдоль поверхности капли или действие массовой силы (гравитация, центробежная сила)

- **Твердым веществам анизотропия присуща в силу их кристаллического строения**, поэтому различные грани кристалла имеют разное по величине натяжение. Давления внутри равновесного по форме кристалла одинаково возле разных граней кристалла. Это означает, что одно и то же давление P_k равным образом выражается через разные натяжение σ_i граней и через их расстояния L_i до некоторого центра кристалла. Здесь L_i заменяет радиус кривизны в формуле
- Лапласа: $P_k = \sigma_1 / L_1 = \sigma_2 / L_2 = \sigma_3 / L_3 = \dots$
- поэтому
- $\sigma_1 / L_1 = \sigma_2 / L_2 = \sigma_3 / L_3 = \dots$
- **Это соотношение известно как правило Вульфа и означает, что минимальную величину натяжения и, следовательно, максимальную площадь имеют грани, расположенные ближе остальных к центру кристалла**

- Сплавы, керамика и другие кристаллические материалы - это **поликристаллические вещества. В них имеются границы между соседними кристаллами.** Как и всякие другие границы, они имеют поверхностное натяжение, способны адсорбировать, сокращать площадь поверхности одних граней кристаллов и вызывать увеличение других (при постоянстве объема кристалла)
- **Искусство металлурга в создании сплавов требуемой структуры и свойств основано на умении управлять адсорбцией примесей на межкристаллитных границах,** а через нее – на размер и форму кристаллитов (дисперсность)

2.2 Капиллярные явления в трехфазных системах

- Пример трехфазной системы - капля жидкости (фаза 2) на поверхности твердого вещества (фаза 1), окруженная газом (фаза 3).

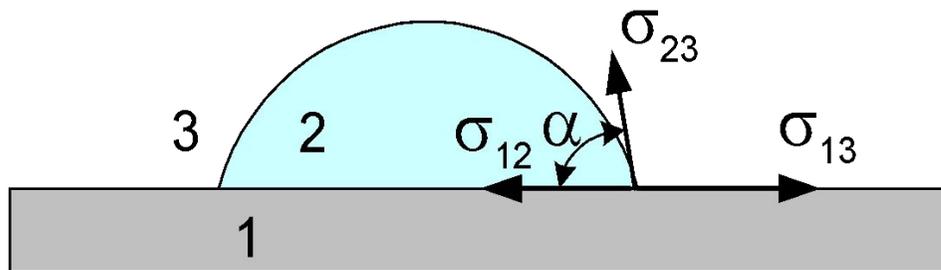


Рис. 2.2

Силы , действующие на периметр смачивания (линию соприкосновения трех фаз : 1, 2 и 3). α - угол контакта фаз, σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} - натяжения границ фаз 12, 13 и 23 соответственно.

- **Общая линия соприкосновения трех фаз называется периметром смачивания.** На схеме (рис. 2.2) она представлена точкой пересечения трех линий.
- Периметр может перемещаться только по подложке поэтому поведение капли будет определяться суммой проекций всех сил натяжения на направление возможного движения:

$$f = \sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23} \cos \alpha$$

- При равновесии $f = 0$, равновесное значения угла α называется углом смачивания и обозначается буквой Θ , **При равновесной форме капли на подложке**

- $\sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23} \cos \Theta = 0$ (2.3)

- Это соотношение известно как **формула Юнга**. Условие $f > 0$ является условием растекания капли, его эквивалентная форма: $\alpha > \Theta$, где α - произвольный первоначальный угол соприкосновения фаз на периметре смачивания. Соответственно при $f < 0$ или $\alpha < \Theta$ капля собирается (округляется).

- Равновесная форма капли характеризуется величиной угла Θ . Он называется краевым углом смачивания
- Если $\Theta < \pi / 2$, то поверхность твердого вещества смачивается данной жидкостью; случаю $\Theta = 0$ отвечает полное смачивание.
- В обратном случае ($\Theta > \pi / 2$) поверхность считается несмачиваемой.
- Хорошее смачивание (малая величина угла) означает, что взаимодействие молекул жидкости с подложкой (прилипание) сильнее, чем взаимодействие молекул жидкости между собой.

- **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, которые плохо смачиваются водой называются гидрофобными.** Это вещества с неполяризованной связью атомов (ковалентная, молекулярная) например, графит, твердые парафины и др.
- Любые вещества хорошо смачиваются неполярными жидкостями (керосин, бензол). Поэтому, **что бы отличить гидрофобное вещество от гидрофильного нужно привести его в контакт сразу с двумя жидкостями**, т.е. на схеме 2.2 фаза 3 это не воздух а другая жидкость. **Угол θ при этом называется краевым углом избирательного смачивания**

Влияние кривизны поверхности на свойства веществ

- Переход одной из фаз гетерогенной системы в дисперсное состояние сопровождается увеличением давления в частицах дисперсной фазы на величину капиллярного давления, что, согласно уравнению Гиббса-Дюгема, должно сопровождаться соответствующим изменением химического потенциала компонентов.
- В однокомпонентной системе жидкость/пар при постоянстве температуры и натяжения $v dP = n d\mu$. Согласно формуле Лапласа, $dP = 2\sigma/a$ поэтому для жидкой фазы

$$d\mu = 2\sigma v_M / a \quad (2.4)$$

где $v_M = v/n$ – молярный объем вещества в конденсированном (жидком) состоянии.

- При равновесии на ту же величину меняется потенциал и в газовой фазе. Полагая, что газ идеальный имеем

$d\mu = RT \ln(P/P_s)$ и вместе с формулой (2.4) получим:

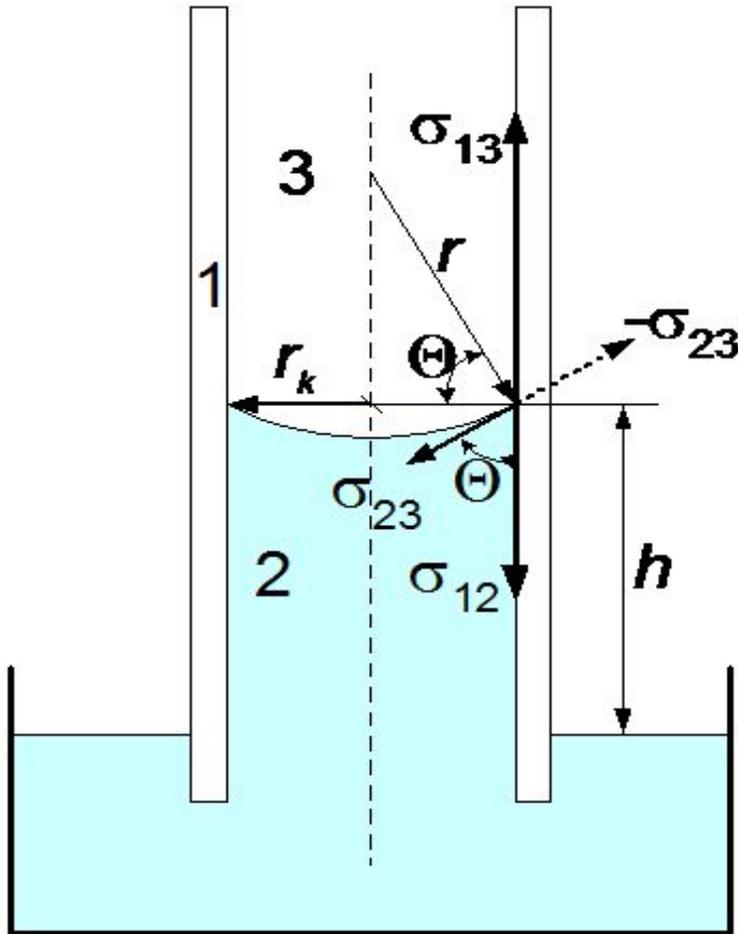
$$P/P_s = \exp(2\sigma v_M / aRT) \quad (2.5)$$

Это формула Томсона для давления P насыщенного пара над искривленной (выпуклой) поверхностью жидкости. Оно повышено по сравнению с давлением P_s насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости. **Вогнутая поверхность имеет отрицательную кривизну, поэтому упругость пара понижена:**

$$P/P_s = \exp(-2\sigma v_M / aRT) \quad (2.6)$$

Формула (2.5) объясняет повышенную летучесть и растворимость сильно измельченных веществ. Формула (2.6) – явление капиллярной конденсации – конденсацию паров в пористых материалах при $P < P_s$.

Капиллярное поднятие



Обозначения: $\sigma = \sigma_{23}$, r_k — радиус капилляра,
 r — радиус кривизны мениска.

Классика:

$$\rho g h = 2\sigma / r_k \text{ при } \Theta = 0$$

$$h = 2\sigma \cos\Theta / r_k \rho g = 2\sigma / r_k \rho g = P_k / \rho g$$

$$2\pi r_k \sigma \cos\Theta = \pi r_k^2 \rho g h$$

Здесь две ошибки:

- 1) знак σ (σ_{23} на рисунке) и P_k
- 2) σ_{23} не может быть действующей силой подъема жидкости. Фактически это

$$\sigma_{13} - \sigma_{12}$$

По формуле Юнга она равна

$\sigma \cos\Theta$ или σ при полном смачивании,
 что без логических ошибок дает тот же
 результат

Адгезия и когезия

- адгезия W_{12} - удельная (на единицу поверхности контакта фаз) работа по разъединению фаз 1 и 2

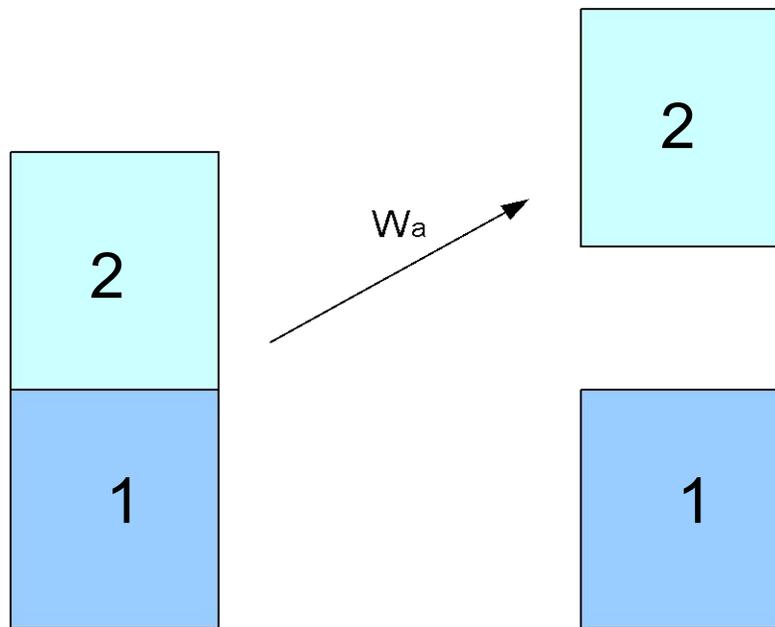


Рис. 2.3
Адгезия W_a - работа
разъединения двух фаз по
площади контакта, равной
единице.

- Из определения натяжения как работы образования межфазной поверхности непосредственно следует:
- $$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (2.7)$$
- Адгезия тем больше, чем меньше межфазное натяжение σ_{12} , т.е. чем ближе по химической природе контактирующие вещества.
- Если одна из разъединяемых фаз (например, 1) твердая, то возникает необходимость выразить в (2.7) неизмеряемые величины натяжений σ_1 и σ_{12} с помощью формулы Юнга (2.3) через измеряемые величины σ_2 и Θ . Это приводит к **формуле Дюпре**:
- $$W_{12} = \sigma_2 (1 + \cos\Theta) \quad (2.8)$$
- Отсюда следует правило: чем лучше смачиваемость, т.е. вещества ближе по природе, тем больше адгезия веществ.

- При полном смачивании ($\Theta = 0$, $\cos\Theta = 1$) адгезия достигает своей максимально возможной величины, равной $2\sigma_2$.

- **Величина**

$$W_k = 2\sigma \quad (2.9)$$

- называется когезией жидкости. Это работа разъединения однородного вещества по площади сечения равной единице. Когезия есть частный случай адгезии ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, $\sigma_{12} = 0$)
- **Адгезия не может быть больше когезии** более слабого из двух сцепленных веществ (с меньшей когезией).
- При $\Theta = 0$ капля растекается неограниченно – до пленки толщиной в одну молекулу и тоньше. Фаза жидкости исчезает и все понятия, относящиеся к трехфазным системам теряют смысл.
- При полном отсутствии смачивания ($\Theta = \pi$, $\cos\Theta = -1$) формально $W_{12} = 0$, однако взаимодействие веществ любой природы между собой имеет конечную величину и потому в любом случае $W_{12} > 0$. Это означает, что **случаи $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi$ являются геометрически допустимой абстракцией.**

Адсорбция ПАВ на поверхности твердых веществ

- Все упомянутые выше результаты и зависимости, касающиеся адсорбции, в общем сохраняют силу и **при замене поверхности раствор/газ поверхностью раствор/твердое вещество.**

Особенности адсорбции ПАВ на поверхности твердых веществ:

- **Натяжение твердого вещества нельзя измерить, поэтому практически можно пользоваться только уравнением изотермы Ленгмюра.** Изотермы адсорбции имеют, как правило, классический для мономолекулярной адсорбции вид.
- **Правило адсорбции Гиббса** особо актуально, но формулируется оно иначе:
- **ПАВ адсорбируется если это ведет к уменьшению натяжение границы Т/Ж.** Это возможно, если оно велико т.е. при плохом смачивании адсорбента растворителем:
- **ПАВ адсорбируется из раствора тем лучше, чем хуже адсорбент смачивается растворителем. Иначе говоря:**

- Из водных растворов адсорбция идет на гидрофобных адсорбентах (сажа, графит, парафин, фторопласт).
- Из углеводородных растворителей адсорбция происходит на гидрофильных адсорбентах (кварц, стекло, глины, оксиды металлов).

Правило ориентации дифильных молекул:

- В адсорбционном слое дифильные молекулы ориентированы полярным концом к полярной фазе, неполярным – к неполярной фазе.
- В результате этого улучшается смачиваемость адсорбента.

Если же растворитель и адсорбент имеют одинаковую полярность, т.е. смачивается и без адсорбции, то адсорбция не происходит.

- Правило Траубе применимо только при адсорбции из водных растворов на гидрофобных адсорбентах. При этом коэффициент уменьшается :

$\Gamma_{n+1} / \Gamma_n = 1,5$. Причина – углеводородная цепь ПАВ не может внедряться в твердую фазу так же как она внедрялась в газовую фазу.

- При адсорбции из неполярных растворителей правило Траубе обращается, так что $\Gamma_{n+1} / \Gamma_n < 1$.

Хемосорбция

- Хемосорбция – это адсорбция за счет химического взаимодействия полярной группы с поверхностью адсорбента.
- При хемосорбции полярные группы всегда обращены к адсорбенту, а неполярные - к растворителю.
- Хемосорбция возможна из водного раствора на полярных, т. е. хорошо смачиваемых сорбентах. Это ведет к их гидрофобизации.
- Хемосорбция необратима, сопровождается повышенной теплотой адсорбции и экстремальным характером температурной зависимости адсорбции

Адсорбция в металлах и сплавах

- Металлы и их сплавы – типичные представители поликристаллических материалов. **Границы между соседними кристаллами обладают всеми свойствами межфазных границ.** Им присущи и все рассмотренные выше явления: адсорбция, смачивание, адгезия и др.
- **Роль ПАВ в металлах играют специальные присадки, примеси,** в том числе – универсальная примесь – вакантные узлы и другие дефекты кристаллической решетки, а так же некоторые компоненты сплавов (углерод, кремний, сера, фосфор, оксиды).
- **Концентрация присадок и примесей на межзеренных границах в десятки и тысячи раз превышает их общую концентрацию в сплаве.** Такое перераспределение (адсорбция) происходит в процессе кристаллизации сплава, а также при последующей термообработке изделий (закалка, отпуск).
- **Адсорбция примесей и присадок на кристаллах определяет структуру сплавов и их эксплуатационные свойства** – прочность, жаростойкость, коррозионную устойчивость и др.

Тепловые эффекты и теплоты адсорбции и смачивания

- Адсорбенты – твердые **вещества с большой величиной удельной поверхности** A_y и поэтому их взаимодействие с жидкой средой сопровождается заметным тепловым (экзотермическим) эффектом:

$$Q = A_y \Delta\sigma, \text{ Дж/м}^2 \quad (4.7)$$

- **при смачивании $\Delta\sigma = \sigma_{12} - \sigma_1$** , σ_{12} – натяжение границы твердое/жидкость, σ_1 – натяжение границы твердое/газ

При адсорбции $\Delta\sigma = B \ln(1 + kc)$ (по Шишковскому)

- Величина эффекта Q растет с увеличением адсорбции Γ или количества смачивающей жидкости m , приближаясь к насыщению. Наибольший дифференциальный эффект $dQ/d\Gamma$ или dQ/dm дают первые порции смачивателя или сорбата (рис.4.1).

- Тепловые эффекты

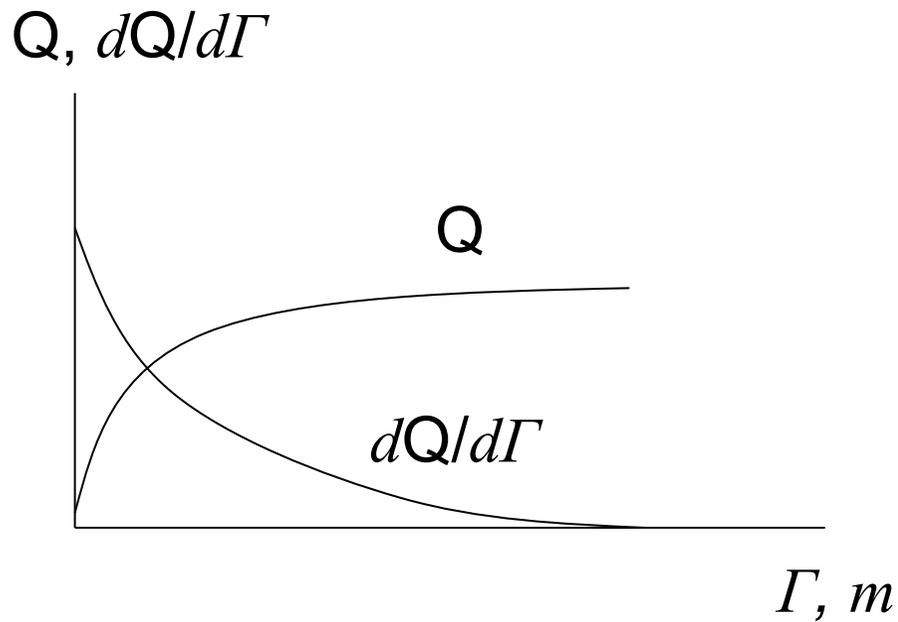


Рис. 4.11

Интегральный Q и
дифференциальный $dQ/d\Gamma$
тепловой эффект

Влияние температуры на адсорбцию следует из уравнения изотермы Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

- По Гиббсу адсорбция монотонно падает с увеличением температуры (рис. 4.12-1)
- При хемосорбции температурная зависимость имеет максимум (рис. 4.12-2), обусловленный термической активацией реакции и термическим распадом продуктов реакции
- При хемосорбции продукты десорбции отличаются от продуктов адсорбции по химическому составу

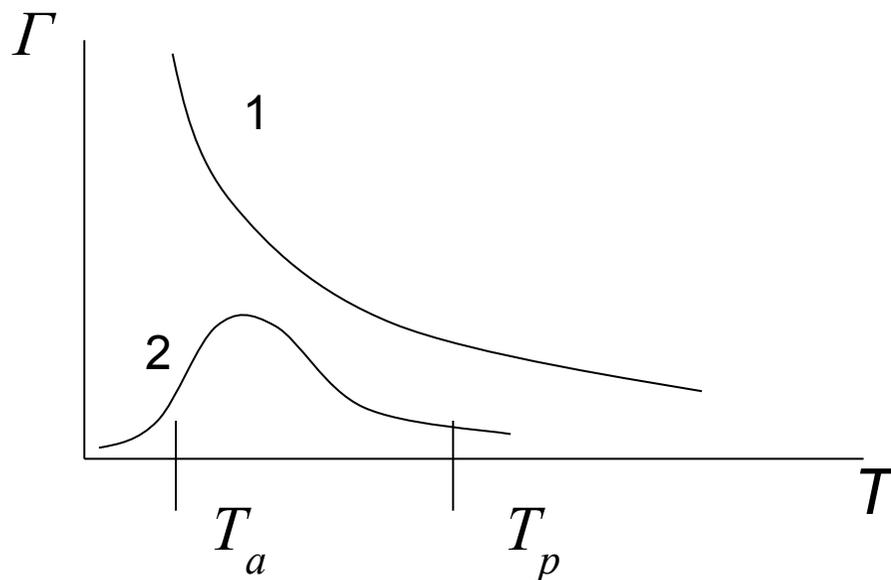


Рис. 4.12

Зависимость от температуры физической 1 и химической 2 адсорбции.

T_a – температура активации поверхностной химической реакции, T_p – температура распада продуктов реакции

Двойной электрический слой

(ДЭС)

Образование и строение ДЭС

- ДЭС – система пространственно разделенных эквивалентных зарядов противоположного знака на границе раздела фаз
- В частности, на границе твердого вещества и раствора электролита, например, AgI в растворе AgNO_3 .
- ДЭС образуется или путем избирательной адсорбции определенных ионов, или поверхностной диссоциации твердого вещества.
- На поверхности AgI в растворе AgNO_3 ДЭС образуется за счет избирательной адсорбции Ag^+

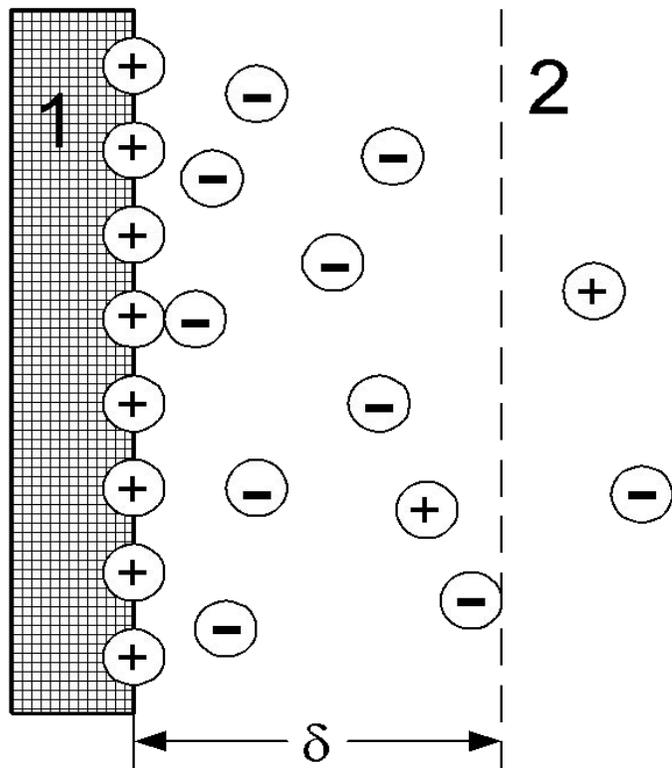


Рис. 5.1
Диффузный двойной
электрический слой толщиной
 δ на границе твердой фазы (1)
и раствора электролита (2)

Правило избирательной адсорбции ионов (правило Фаянса)

- Избирательно адсорбируются и заряжают поверхность те ионы, которые способны образовывать трудно растворимые соединения и ионами твердой фазы
- Эти ионы называются потенциалопределяющими (ПО). Электролиты с ПО ионами так же называются потенциалопределяющими.
- В частности, это ионы из которых состоит твердая фаза (Ag^+ , I^- для AgI , а так же Cl^- , Br^- по Фаянсу)
- Особое правило для веществ, которые нельзя представить в виде ионов, способных существовать в водной среде. Это элементарные вещества (металлы, углерод, сера, оксиды, SiC , BN и другие).
- Для таких веществ ПО ионы это водородные (H^+) и гидроксильные (OH^-) ионы. В воде они всегда присутствуют, причем в равном количестве (10^{-7} моль/литр) в нейтральных растворах.

- Иначе говоря, знак и величина заряда поверхности определяется в этих особых случаях величиной **pH** раствора, т.е. **потенциалопределяющими электролитами для них являются кислоты и щелочи.**
- Причина: **наличие оксидной пленки, которая в водной среде гидратируется с образованием слоя гидроксидов.**
- Именно **поверхностные гидроксиды и их кислотно-основные свойства (амфотерность) ответственны за знак и величину заряда** – в кислой среде они диссоциируют как основания, оставляя на поверхности нескомпенсированный положительный заряд, а в щелочной среде диссоциируют как кислоты, отдавая в раствор ионы водорода и заряжая поверхность отрицательно.

- Из-за растворимости твердой фазы или диссоциации воды в растворе всегда присутствуют оба ПО иона данного вещества (Ag^+ и I^- , H^+ и OH^- и т.д.). Заряд поверхности q_s определяется преимущественной адсорбцией ПО катионов Γ_+ или ПО анионов Γ_- :

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

- F – число Фарадея, z_+ и z_- валентности катиона и аниона, соответственно, включая знак ($z_+ > 0, z_- < 0$).
- Заряженная поверхность притягивает к себе из раствора ионы противоположного знака в эквивалентном количестве, завершая процесс образования двойного электрического слоя.
- **ДЭС состоит из внутренней и внешней частей. Внутренняя – это слой химически связанных с поверхностью ПО ионов, внешняя часть - слой противоионов – противоположно заряженных ионов.**
- В образовании ДЭС участвуют и индифферентные электролиты – электролиты не содержащие ПО ионов. Они являются, как правило, основным источником ионов для формирования внешней части ДЭС.
- **Концентрация индифферентных электролитов обычно на порядки больше концентрации ПО электролитов.**
- **Противоионы удерживаются в ДЭС слабыми электростатическими силами. Они убывают с расстоянием и потому внешний слой устроен диффузно – размыт под действием теплового движения ионов (их диффузии от поверхности в раствор)**
- **Диффузия вносит во внешний слой и некоторое количество одноименных с поверхностью ионов – коионов.**

Теория диффузного ДЭС

- Теория описывает строение внешней части ДЭС. Состояние внутренней части характеризуется потенциалом поверхности Ψ_s , который считается заданным.
- Строение ДЭС характеризуется распределением ионов и электрического потенциала в его внешней части.
- Распределение формируется под действием сил электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов с заряженной поверхностью и их диффузии.
- Заряженная поверхность притягивает противоположно заряженные ионы, повышая их концентрацию c_i , и отталкивает одноименно заряженные ионы, уменьшая их концентрацию вблизи поверхности.
- Диффузия противодействует электрическим силам, понуждая ионы к равномерному распределению по всему пространству.

- Количественно действие электрического поля характеризуется потенциальной энергией катионов $z_+ F\Psi$ и анионов $z_- F\Psi$ в электрическом поле. Потенциал Ψ зависит от расстояния x от поверхности. Здесь z_i - валентность ионов ($i = +$ или $i = -$), F - число Фарадея.
- Целью теории является нахождение функции $\Psi(x)$.
- Действие теплового движения учитывается энергией теплового движения ионов RT (R - газовая постоянная, T - температура).
- Одновременное действие указанных сил отражается законом Больцмана:
- $$c_i = c \exp(-z_i F\Psi/RT) \quad (5.2)$$
- Здесь c_i - концентрация катионов если $z_i = z_+$ и концентрация анионов если $z_i = z_-$, c - концентрация тех же ионов в растворе.

- Во внешней части ДЭС объемная плотность заряда ρ отлична от нуля благодаря различию концентраций противоионов и коионов:

- $$\rho = (z_+ c_+ - z_- c_-)F$$

- В растворе симметричного электролита $z_+ = -z_- = z$ поэтому $\rho = zF(c_+ - c_-)$, а концентрация c в растворе одинакова для катионов и анионов, так что, подставив сюда (5.2), получим

- $$\rho = zFc[\exp(-zF\Psi/RT) - \exp(+zF\Psi/RT)] \quad (5.3)$$

- Это уравнение Больцмана для плотности заряда.

- В случае слабо заряженной поверхности $zF\Psi_s/RT \ll 1$ поэтому $\exp(\pm zF\Psi/RT) \approx 1 \pm zF\Psi/RT$ и тогда

- $$\rho = -[2(zF)^2 c / RT] \Psi \quad (5.4)$$

- Это все еще уравнение Больцмана. Оно связывает две неизвестные функции координаты x : $\rho(x)$ и $\Psi(x)$.

- Для его решения необходимо еще одно уравнение для этих же функций.

Распределение в пространстве заряда и потенциала подчиняется фундаментальному закону электростатики - **закону Пуассона**. Если потенциал зависит только от одной координаты x , то

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

Здесь ε - диэлектрическая проницаемость растворителя и ε_0 - диэлектрическая постоянная вакуума.

Подставив сюда ρ из уравнения Больцмана (5.4), получим **уравнение Пуассона-Больцмана для слабо заряженной поверхности**:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2(zF)^2 c}{RT\varepsilon\varepsilon_0} \Psi \quad (5.6)$$

или
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \varkappa^2 \Psi \quad (5.7)$$

где
$$\varkappa = zF(2c/\varepsilon\varepsilon_0 RT)^{1/2} \quad (5.8)$$

константа - **параметр Дебая раствора электролита**

Другая форма левой части уравнения (5.7) $d(d\Psi/dx)/dx$.

Так что после умножения обеих частей на $d\Psi$ оно примет вид:

$$(d\Psi/dx)d(d\Psi/dx) = \varkappa^2\Psi d\Psi \quad (5.7a),$$

т.е. $ydy = \varkappa^2\Psi d\Psi$, где $y = (d\Psi/dx)$

Интегрирование дает $(1/2)y^2 = (1/2)\varkappa^2(\Psi^2 + A)$ (*)

При $x = \infty$ $d\Psi/dx=0$ и $\Psi=0$ поэтому постоянная $A=0$ и

$$(d\Psi/dx) = - \varkappa\Psi \quad (5.8)$$

Здесь при извлечении корня выбран знак “-”, т.к. потенциал Ψ должен уменьшаться с увеличением расстояния x .

Повторное интегрирование при условии

$\Psi=\Psi_s$ при $x=0$ и $\Psi=0$ при $x=\infty$

дает искомую зависимость потенциала во внешней части ДЭС от расстояния до заряженной поверхности:

- $$\Psi = \Psi_s \exp(-\alpha x) \quad (5.9)$$

Уравнение показывает, что ДЭС устроен диффузно - не имеет четкой внешней границы и потому характеризуется **эффективной (условной) толщиной** $\delta = 1/\alpha$, обратной параметру Дебая. Это расстояние, на котором потенциал убывает в e раз. График этой функции $\Psi(x)$ - на рис. 5.2.

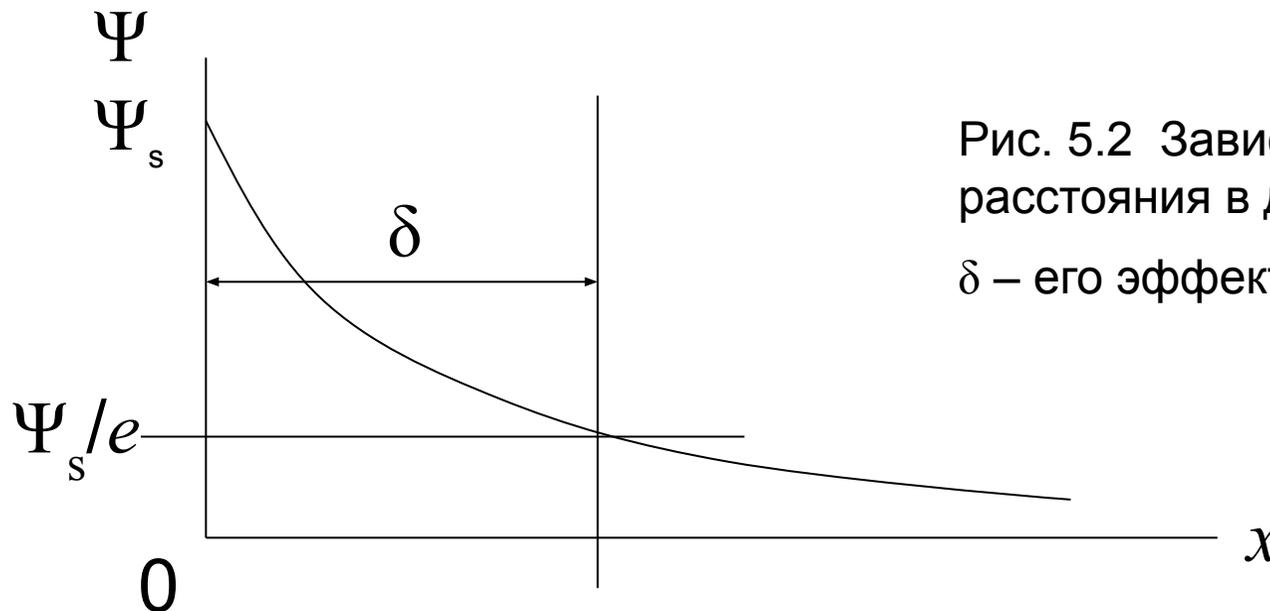


Рис. 5.2 Зависимость потенциала от расстояния в диффузном ДЭС, δ – его эффективная толщина

- Интегрирование уравнения Пуассона дает заряд q_v внешней части ДЭС

$$q_v = \int_0^{\infty} \rho dx = \varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.10)$$

- По условию электронейтральности ДЭС его поверхностный заряд q_s равен объемному с обратным знаком:

$$q_s = - \varepsilon \varepsilon_0 (d\Psi/dx)_0 \quad (5.11)$$

- Это универсальный закон электростатики (закон Гаусса), не связанный с конкретной моделью строения ДЭС.

- Производная $(d\Psi/dx)$ с обратным знаком это напряженность поля. В формуле (5.11) – это напряженность на поверхности. Согласно (5.9)

- $d\Psi/dx = - \varkappa \Psi_s \exp(-\varkappa x)$, а при $x=0$ $(d\Psi/dx)_0 = - \varkappa \Psi_s$ и

$$q_s = \varepsilon \varepsilon_0 \varkappa \Psi_s \quad \text{или} \quad q_s = C_e \Psi_s \quad (5.12)$$

где $C_e = \varepsilon \varepsilon_0 \varkappa$ (5.13)

электрическая емкость ДЭС.

Таким образом, ДЭС эквивалентен плоскому конденсатору с расстоянием δ между пластинами.

Развитие теории ДЭС

- Электрическая емкость ДЭС доступна прямому измерению – это емкость электролитических конденсаторов. Установлено, что **формула (5.13) дает завышенную в десятки раз величину емкости. Причина: теория – не учитывает роль размера ионов:** уравнения (формулы 5.9 - 5.13) применяются к расстояниям ($x=0$) меньшим размера ионов, где ионы находиться не могут.
- **Ближайший к поверхности слой противоионов может располагаться на расстоянии d - в плоскости максимального приближения противоионов и вместе со слоем ПО ионов образует плотную часть ДЭС** (рис. 5.3).
- Фактически уравнения теории диффузного ДЭС распространяется на расстояния $x \geq d$ – на диффузную часть ДЭС.
- В пространстве $x=0 - d$ зарядов нет ($\rho = 0$), поэтому $d^2\Psi/dx^2=0$, $d\Psi/dx=(\Psi_1-\Psi_s)/(d-0)$ – постоянно.
- Это значит, что в **плотном слое потенциал падает линейно до потенциала Ψ_1** в плоскости максимального приближения (рис. 5.4) и только при $x > d$ распределение потенциала описывается уравнением типа (5.9).

- Строение ДЭС с учетом размера ионов

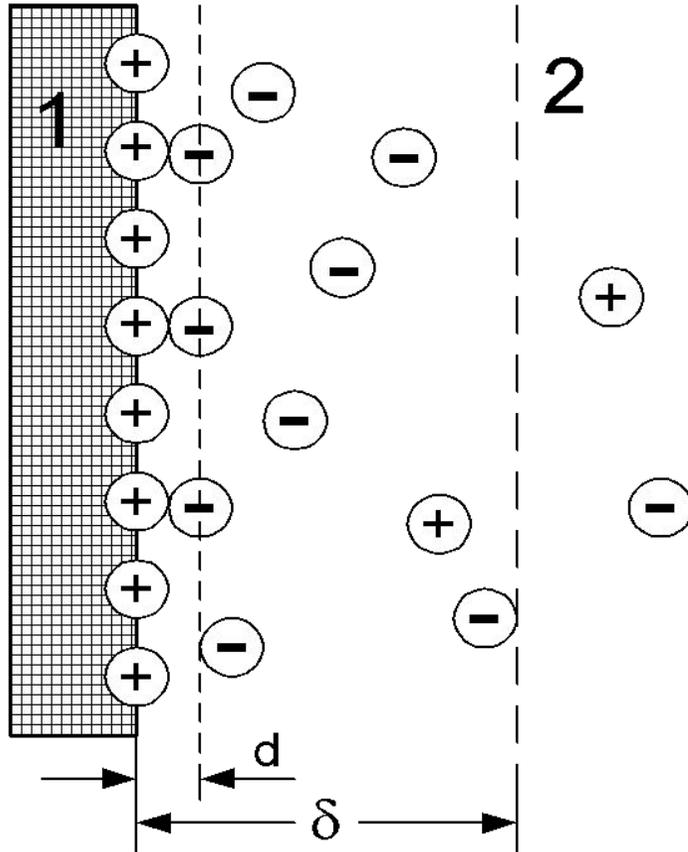


Рис. 5.3
Схема строения ДЭС при наличии
плотного слоя толщиной d .

- Соответствующее распределение потенциала

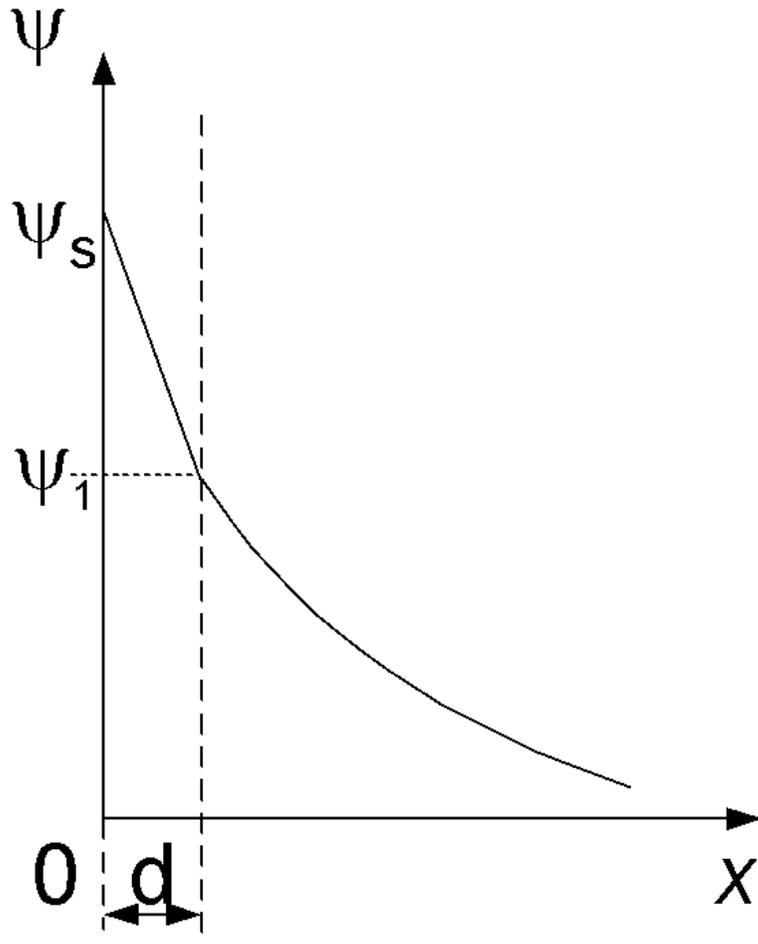


Рис. 5,4
Распределение потенциала в двойном слое при наличии плотной части. ψ_1 - потенциал внешней границы плотного слоя.

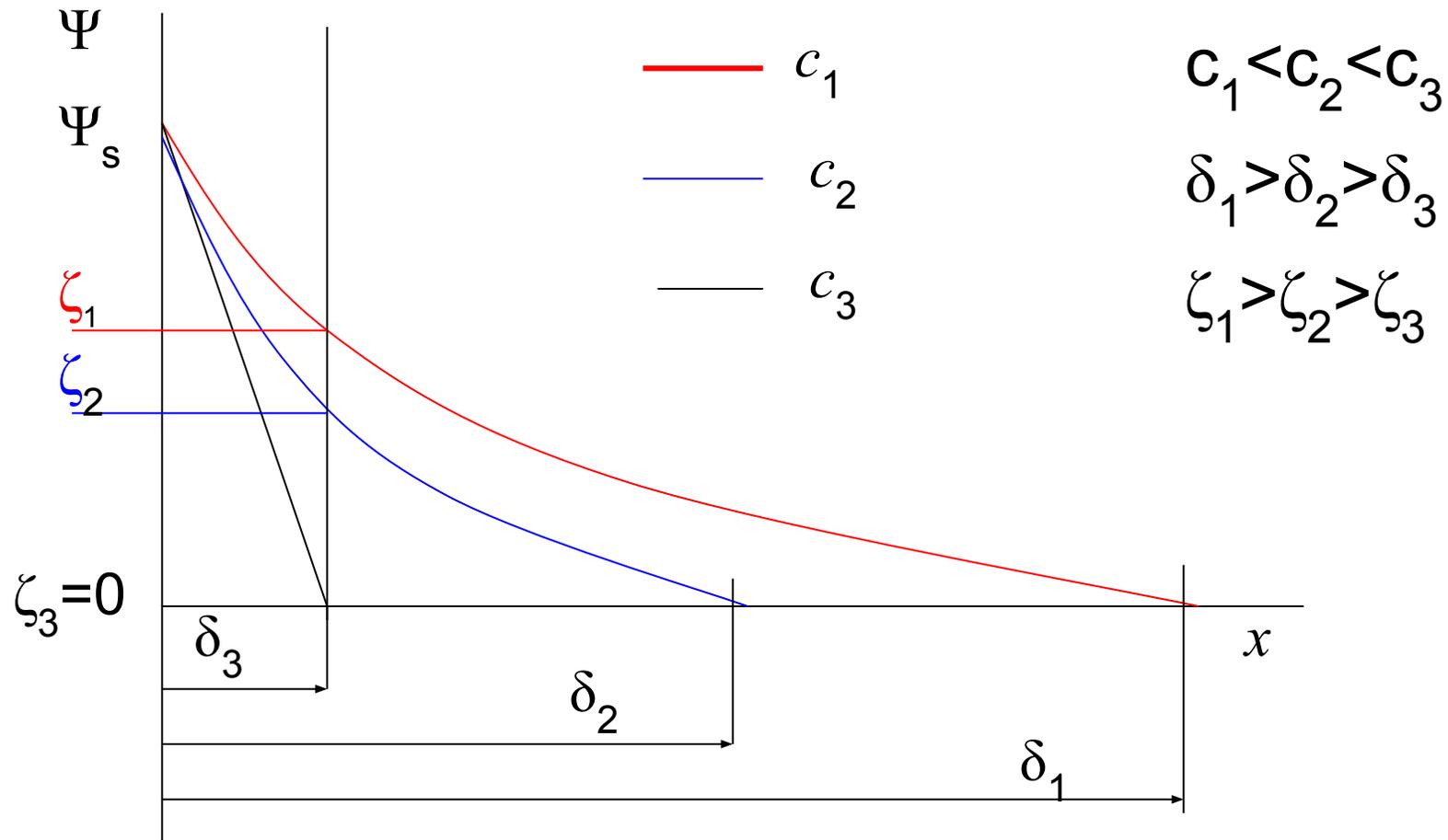
- Фактически показанное на рис. (5.3 и 5.4) распределение ионов и потенциала реализуется только при наличии дополнительных – не электростатических (специфичных) сил взаимодействия противоионов с поверхностью. Без него плотный слой будет пустым, и на графике (5.4) излома в точке (Ψ_1, d) не будет. Соответственно математическому смыслу понятия «плоскость» (максимального приближения), ее толщина dx равна нулю и заряд плоскости при диффузном распределении ионов $dq = \rho dx$ так же равен нулю. Только фиксация ионов в этой плоскости неэлектростатическими силами, как в теории Ленгмюра, может придать ей не нулевой заряд и, в соответствии с законом Гаусса, излом графика в точке (Ψ_1, d) .
- В дополнение к теории еще две величины потребовалось ввести для объяснения результатов некоторых опытов (электрокинетических явлений). В потоке жидкости некоторая часть диффузного слоя сдвигается относительно заряженной поверхности (смывается потоком жидкости) и благодаря этому можно измерить величину оставшегося на поверхности заряда и соответствующего ему потенциала Ψ_1 в плоскости сдвига.
- Два упомянутых выше новых параметров ДЭС это плоскость сдвига фаз, которая называется плоскостью скольжения, и потенциал на ней – электрокинетическим потенциалом (обозначается символом ζ – дзета).
- Далее примем, что плоскость скольжения совпадает с плоскостью максимального приближения, а электрокинетический потенциал ζ – с потенциалом Ψ_1 .

Влияние электролитов на строение ДЭС

- В рамках изложенных представлений ДЭС исчерпывающе характеризуется толщиной $\delta=1/\kappa$, потенциалом поверхности Ψ_s и электрокинетическим потенциалом ζ . Координата плоскости скольжения d , как величина позволяющая по формуле (5.9) выразить ζ -потенциал через два основных параметра ДЭС (Ψ_s и κ), считается постоянной, поскольку она равна размеру ионов.
- Электролиты по механизму действия на ДЭС делятся на индифферентные и неиндифферентные. Последние – это потенциалопределяющие. Индифферентные не влияют на потенциал поверхности Ψ_s .
- В соответствии с формулой (5.8) $\kappa = zF(2c/\epsilon\epsilon_0RT)^{1/2}$ увеличение концентрации электролита c вызывает сжатие ДЭС – уменьшение его эффективной толщины $\delta=1/\kappa$. По опытным данным при этом уменьшается электрокинетический потенциал (рис. 5.6)
- Уменьшение ζ -потенциала объясняется тем, что при сжатии ДЭС противоионы переходят из диффузного слоя в плотный слой. Тем самым допускается, что в пределах плотного слоя, т.е. от $x=0$ до $x=d$ ионы могут находиться на любом расстоянии от межфазной границы и их количество здесь можно вычислить умножением местной концентрации ионов на толщину плотного слоя d [2].

• Распределение потенциала

Рис. 5.6 Сжатие ДЭС электролитом: уменьшение толщины δ и ζ -потенциала при увеличении концентрациях электролита C .



Влияние электролитов на ζ -потенциал

- Сжатие ДЭС электролитом вызывает уменьшение ζ -потенциала, вплоть до нуля и, далее, до перемены его знака электролитом с многовалентными противоионами (рис. 5.7) за счет сверхэквивалентного заполнения ими плоскости максимального приближения. Это указывает на наличие сил взаимодействия ионов с поверхностью, не учтенных в теории ДЭС.

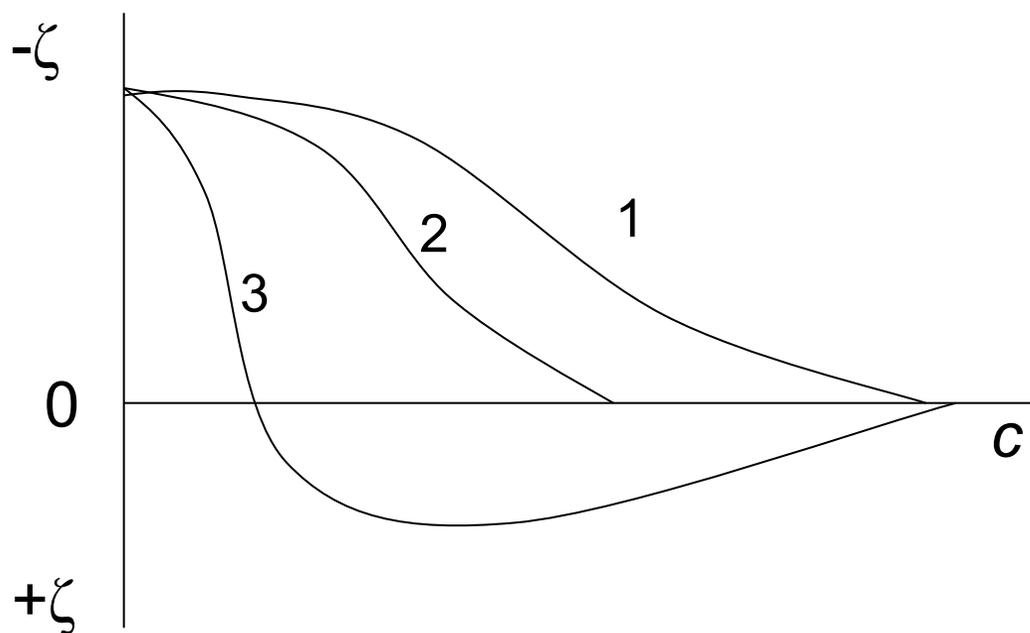


Рис. 5.7

Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролитов:

1- KNO_3 , 2- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Действие ПО электролитов на ДЭС

- Представленный выше вариант теории, как и более полный – при произвольной величине потенциала поверхности, в большей мере удовлетворяет интересы электрохимии, где реально потенциал поверхности (электрода) можно задать. В дисперсных системах это невозможно – потенциал определяется составом дисперсионной среды.
- Потенциал частиц определяется видом и концентрацией потенциалоопределяющих (ПО) ионов в дисперсионной среде.
- Их действие основано на адсорбции ПО ионов или изменением кислотно-основного баланса поверхности частиц при изменении pH раствора: ионы, одноименные с зарядом поверхности, увеличивают потенциал поверхности по абсолютной величине. Противоположные – уменьшают.
- В равновесной с дисперсной фазой среде всегда присутствуют оба ПО иона: катион и анион. Их относительные концентрации c_k и c_a , соответственно, определяются произведением растворимости Pr соли или константой воды ($K_w=10^{-14}$).
- Точка нулевого заряда поверхности (ТНЗ) – концентрация c_0 ПО катиона, при которой ее потенциал (и заряд) равен нулю.
- Потенциал поверхности выражается через концентрацию c_k ПО катионов формулой Нернста:

$$\Psi_s = (RT/zF) \ln(c_k / c_0) \quad (5.14)$$

Электрокапиллярность

- Электрокапиллярные эффекты – зависимость поверхностного натяжения межфазной границы от разности электрических потенциалов фаз.
- Они исследованы Липпманом на границе ртуть/вода или ртуть/водные растворы ПАВ и электролитов путем подачи отрицательного потенциалов от внешней батареи на ртутный электрод. Т.к. ртуть хороший проводник, то изменение потенциал поверхности ртути относительно раствора равно поданному на нее потенциалу от внешнего источника .
- В основе эффекта лежит уменьшение натяжения при наличии на поверхности одноименного распределенного заряда. Отталкивание одноименно заряженных участков поверхности способствует увеличению площади поверхности, т.е. действует противоположно действию поверхностного натяжения, что приводит к его уменьшению.
- При изменении величины заряда поверхности её натяжение максимально когда заряд поверхности равен нулю (рис. 5.8).

Электрокапиллярная кривая – график зависимости натяжения границы ртуть/вода от величины внешнего отрицательного потенциала, поданного на ртуть

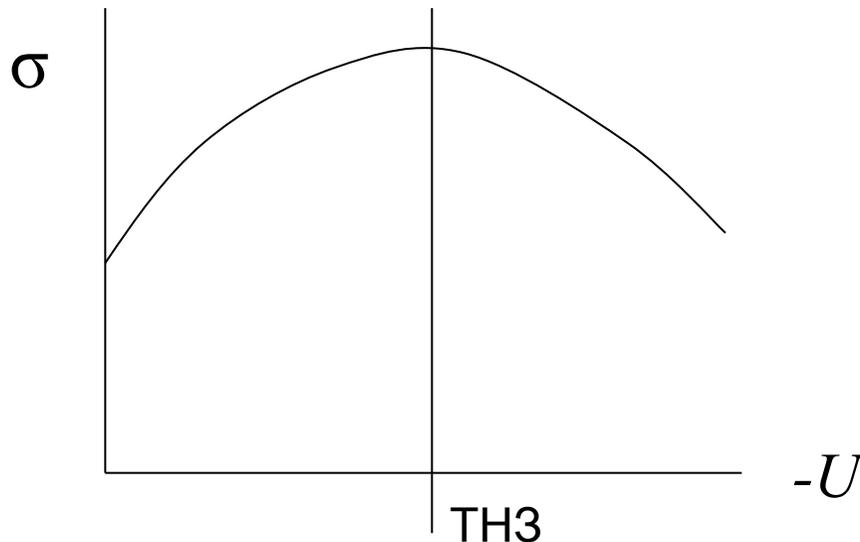


Рис.5.8
Электрокапиллярная кривая –
зависимость натяжения от
внешнего потенциала

- Величина внешнего потенциала, при которой натяжение максимально называется точкой (потенциалом) нулевого заряда (ТНЗ), т.к. при этом заряд поверхности равен нулю. **Отличие ТНЗ от нуля означает, что в отсутствие внешней разности потенциалов ртуть имела свой собственный потенциал ψ_s и соответствующий ему заряд q_s .** В данном случае он был положительным. Поэтому подача внешнего отрицательного потенциала U нейтрализовала собственный заряд ртути, что и обеспечило максимум ее натяжения на границе с водой. Потом - **перезарядка**

- Уравнение электрокапиллярной кривой – **уравнение Липпмана**:
- $$q_s = - d\sigma/dU \quad (5.15)$$
- **На левой ветви кривой** отрицательный потенциал растет вдоль оси абсцисс поэтому $dU < 0$ и $q_s > 0$, а на **правой ветви кривой** $q < 0$. В максимуме натяжения $d\sigma/dU = 0$ и $q_s = 0$.
- Уравнение Липпмана следует из общего уравнения изотермы адсорбции Гиббса (3.23) для ионов (индекс i) $d\sigma = -\Gamma_i d\mu_i$
- Приращение $d\mu_i$ химического потенциала адсорбированных ионов – это изменение их электростатической энергии при изменении электрического потенциала поверхности Ψ , на которой они находятся:

$$d\mu_i = z_i F d\Psi,$$

- Адсорбция ионов Γ_i и заряд поверхности q_s связаны формулой $q_s = z_i F \Gamma_i$, где z_i – валентность ионов и F – число Фарадея. При подстановке их в уравнение Гиббса получим:

$$d\sigma = - q_s d\Psi \quad (5.16)$$

В уравнении Липпмана $d\Psi_s = dU$

- В формуле (5.16) присутствуют заряд и потенциал. Они могут быть связаны (см. (5.12)) прямой пропорциональной зависимостью $q_s = C_e \Psi_s$, где C_e - электрическая емкость заряженного тела (поверхности). Интегрируя уравнение (5.16) при $C_e = \text{const}$ по потенциалу от $\Psi=0$ (незаряженная поверхность) до произвольного значения потенциала Ψ , получим **уравнение электрокапиллярной кривой в интегральной форме**

$$\sigma = \sigma_0 - C_e \Psi_s^2 / 2 \quad (5.17)$$

или

$$\sigma = \sigma_0 - q_s \Psi_s / 2 \quad (5.18)$$

Здесь σ_0 - натяжение незаряженной поверхности.

Независимо от знака заряда поверхности ее натяжение уменьшается с ростом потенциала (заряда) поверхности.

В действительности емкость ДЭС очень причудливо зависит от потенциала поверхности [3].

2.3 Пленки

- Пленка – это часть фазы, ограниченная с двух сторон границами с другой фазой (симметричная пленка, рис. 2.9)) или с двумя разными фазами (несимметричная пленка).

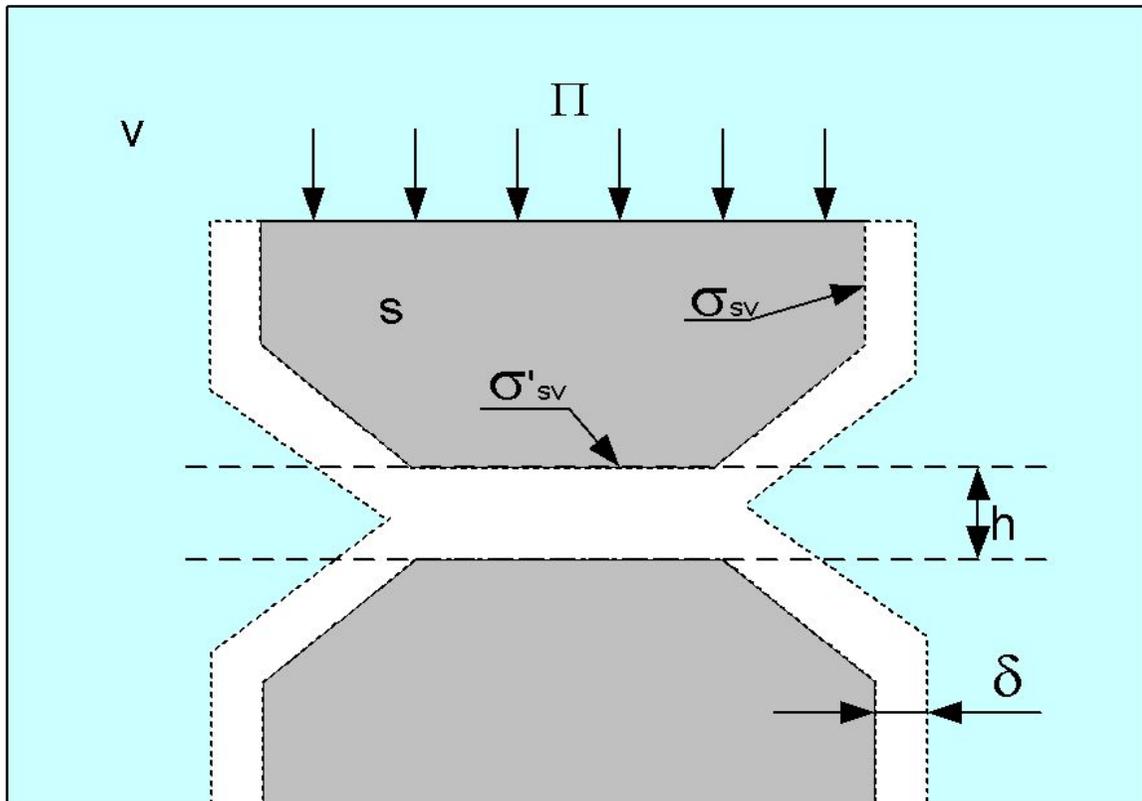


Рис. 2.9

Пленка фазы v толщиной h в зазоре между двумя частями фазы s .

σ_{sv} - натяжение границы фаз s и v , σ'_{sv} - натяжение границы пленки,

δ - толщина поверхностного слоя на границе фаз s и v ,

Π - расклинивающее давление пленки.

- Пленки делятся на толстые и тонкие. Толстая пленка имеет толщину h большую, чем сумма толщин δ поверхностных слоев на каждой из свободных границ, а тонкая – меньшую.
- В симметричных толстых пленках $h > 2\delta$, а в тонких пленках $h < 2\delta$ (рис. 2.9).
- Произвольная (не равновесная) по толщине пленка может существовать только при наличии внешней силы, предотвращающей 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).
- Пленки равновесной толщины h_0 не нуждается в наличии каких либо внешних сил для сохранения постоянства ее толщины.

- 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 $\Pi = 0$.
- Состояние пленки задается тремя ее параметрами: толщиной h , натяжением σ_{Π} , и расклинивающим давлением Π .

$$\Pi(h) = - d\sigma_{\Pi}(h)/dh \quad (2.10)$$

- Сближение тел, ограничивающих толщину пленки, требует совершения работы w против силы расклинивающего давления. При сближении от $h=\infty$ до конечной толщины h работа

$$w = -\int_{\infty}^h \Pi dh$$

- Эта работа запасается в пленке в виде потенциальной энергии $U(h)$ взаимодействия тел, ограничивающих пленку.
- С учетом (2.10) это дает:
- $U(h) = \sigma_{\Pi}(h) - \sigma_{\Pi}(\infty)$ (2.11)
- Отыскание функции $P(h)$ или $U(h)$ является одной из основных задач теории поверхностных явлений.
- При $h=0$ $\sigma_{\Pi}(h) = \sigma_{1/2}$, натяжение пленки это межфазное натяжение веществ, ограничивающих толщину пленки, а работа изменения толщины пленки от 0 до ∞ это работа адгезии $W=-U(h)$ для несимметричных и когезии и для симметричных пленок, соответственно. Т.о. формула (2.7) это частный вариант формулы (2.11).

Устойчивость дисперсных систем

- Коллоидные растворы (и другие дисперсные системы) термодинамически неустойчивы – имеют тенденцию к самопроизвольному разрушению. Основным способом разрушения – **коагуляция** – слипание частиц в более крупные объекты (флокулы), которые не способны удерживаться во взвешенном состоянии и выпадают в осадок.
- Если коагуляция происходит, то дисперсная система считается **агрегативно неустойчивой**.
- **Агрегативная устойчивость** - способность системы сохранять неизменными свои свойства – размер частиц, равномерность распределения во взвеси и др.
- Для обеспечения агрегативной устойчивости необходимо принимать специальные меры – **стабилизировать дисперсную систему**.
- **Стабилизация достигается за счет придания частицам способности к взаимному отталкиванию**.

- Если таких мер не предпринимать, то во взаимодействии частиц будет преобладать притяжение и они будут слипаться. Система будет агрегативно неустойчивой.
- Причина взаимного притяжения частиц универсальна – это молекулярные (Ван-дер-Ваальсовы) силы. Они не устранимы. Они действуют всегда. Поэтому дисперсные системы и неустойчивы термодинамически.
- Для придания дисперсной системе агрегативной устойчивости молекулярному притяжению частиц необходимо противопоставить отталкивание какой либо природы.
- В том числе причиной отталкивания могут быть те же молекулярные силы. Т. о. результат молекулярного взаимодействия компонентов системы неоднозначен – это может быть притяжение, может и отталкивание.

В вакууме, и в газовой среде молекулярные силы всегда ведут к взаимному притяжению двух частиц, поскольку никаких других сил, кроме сил притяжения молекул одной и другой частицы в этом случае не существует.

Пассивная жидкая среда эквивалентна в этом смысле вакууму. Пассивная жидкость, это жидкость, которая плохо смачивает дисперсную фазу.

В активной среде молекулы среды или растворенного в ней ПАВ за счет тех же Ван-дер-Ваальсовых сил могут притягиваться к поверхности частиц сильнее чем сами частицы друг к другу, что в итоге **ведет к их взаимному отталкиванию в такой среде**. Это среда, которая хорошо смачивает поверхность частиц либо сама по себе, либо за счет адсорбции ПАВ или ионов с образованием ДЭС.

- Иначе говоря, жидкая дисперсионная среда, обладающая хорошим сродством к поверхности частиц (адгезией), втягивается в зазор между двумя частицами и расталкивает их (создает **расклинивающее давление**).
- Количественное **описание взаимодействия частиц** и влияния на него состава и свойств среды **основано на теории ДЛФО** (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек)
- В теории считается, что сложное взаимодействие частиц между собой и со средой можно разделить на **независимые слагаемые: притяжение и отталкивание**.
- Молекулярное взаимодействие частиц в этой теории рассматривается как взаимодействие в вакууме, т.е. оно всегда ведет к взаимному притяжению частиц

- Отталкивание может иметь разную природу.
- **Природа сил отталкивания** (факторы агрегативной устойчивости): **электростатическая** – отталкивание двойных электрических слоев и **молекулярная** – отталкивание адсорбционных слоев ПАВ или сольватационных слоев при хорошем смачивании частиц средой.
- **Самая характерная особенность коллоидных растворов – сильная зависимость их устойчивости от состава среды, в частности, концентрации электролита. Любой электролит может разрушить коллоидный раствор.**
- Эта и другие закономерности коагуляции получили объяснение в **теории устойчивости и коагуляции ДЛФО**. По этой теории все зависит от соотношения электростатическое отталкивание и молекулярного притяжения частиц.

Электростатическое отталкивание ДЭС

(Электростатическая составляющая расклинивающего давления)

- Между двумя телами, разделенными пленкой жидкости толщиной h , действует сила $\Pi(h)$ расклинивающего давления [см. капиллярные явления, формула (2.10)]. Энергия $U(h)$ расклинивающего давления

$$U(h) = 2[\sigma(h) - \sigma(\infty)] \quad (6.1)$$

зависит от толщины пленки h между телами в той мере, в какой от него зависит натяжение $\sigma(h)$ границы тела с жидкостью. При наличии ДЭС эта зависимость определяются параметрами ДЭС через их влияние на величины $\sigma(\infty)$ и $\sigma(h)$.

- Согласно (5.18) $\sigma(\infty) = - (1/2)q_s \Psi_s$, где $q_s = \epsilon \epsilon_0 \alpha \Psi_s$, а для нахождения $\sigma(h)$ необходимо иметь зависимость параметров ДЭС внутри пленки от ее толщины.
- Потенциал поверхности не зависит от ее конфигурации, в том числе от наличия в ней щелей и их глубины и ширины. Он, как и для уединенной поверхности определяется формулой Нернста. Таким образом, согласно формуле (5.18), при заданном потенциале Ψ_s задача сводится к нахождению зависимости $q_s(h)$. Для этого необходимо рассмотреть строение ДЭС в зазоре между двумя заряженными поверхностями.

ДЭС тонкой пленки

- Потенциал в зазоре – сплошная кривая на рис. 6.1.
- Это результат наложения полей (пунктирные кривые) двух заряженных стенок. При одинаковом потенциале стенок распределение потенциала симметрично относительно середины зазора.

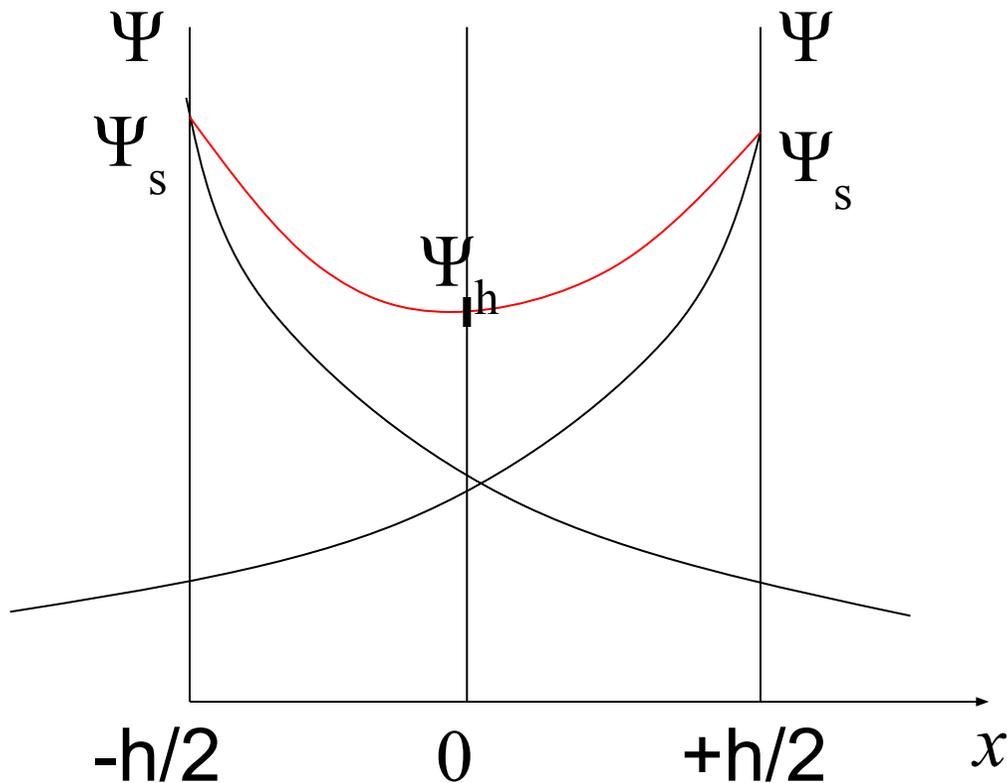


Рис. 6.1

Потенциал в зазоре

Ψ_h – потенциал в плоскости симметрии. Здесь $d\Psi/dx=0$

- Распределение ионов и потенциала в зазоре подчиняется тем же законам, что и возле свободной поверхности и описывается тем же уравнением (5.7):

- $$d^2\Psi/dx^2 = \alpha^2\Psi \quad (5.7)$$

- но постоянная при его интегрировании определяются другими граничными условиями :

- Если начало координат поместить в середину зазора (рис. 6.1), то при $x=0$:

- $$\Psi = \Psi_h, \quad \text{и} \quad d\Psi/dx = 0.$$

- Из результата (*) $(d\Psi/dx)^2 = \alpha^2(\Psi^2 + A)$ первого интегрирования (слайд 103) следует: поскольку в середине зазора $\Psi^2 = \Psi_h^2$ и $d\Psi/dx = 0$, то постоянная интегрирования $A = -\Psi_h^2$.

- Т.о. в зазоре

- $$(d\Psi/dx)^2 = \alpha^2(\Psi^2 - \Psi_h^2) \quad (6.1)$$

-

- После взлечения корня квадратного имеем:
- $$d\Psi/dx = \alpha (\Psi^2 - \Psi_h^2)^{1/2}.$$
- Интегрируя это уравнения от Ψ_h до Ψ с помощью табличного интеграла, получим
- $$\mathbf{Arch}(\Psi/\Psi_h) - \mathbf{Arch}(1) = \alpha x.$$
- Поскольку $\mathbf{Arch}(1) = 0$, то переход к прямым гиперболическим функциям дает
- $$\Psi/\Psi_h = \mathbf{ch}(\alpha x) \quad (6.2)$$
- Здесь $\mathbf{ch}(t) \equiv [\exp(t) + \exp(-t)]/2$ - косинус гиперболический аргумента t и $\mathbf{Arch}(f)$ - обратная косинусу функция аргумента f .
- функция $\mathbf{ch}(t)$ четная, т.е. положительна при любом знаке аргумента. Это означает, что потенциал увеличивается при смещении от середины зазора в сторону и положительных и отрицательных значений x (рис. 6.1).

- В формуле (6.2) потенциал Ψ_h нужно заменить не зависящим от h потенциалом поверхности Ψ_s .
- Так как по (6.2) $\Psi_s = \Psi_h \mathbf{ch}(\alpha h/2)$, то $\Psi_h = \Psi_s / \mathbf{ch}(\alpha h/2)$, и $\Psi = \Psi_s \mathbf{ch}(\alpha x) / \mathbf{ch}(\alpha h/2)$ (6.3)

Согласно (5.11) **заряд поверхности** $q_s = -\epsilon\epsilon_0 (d\Psi/dx)_0$ **определяется величиной производной** $(d\Psi/dx)_s$ **на поверхности. В данном случае при** $x = \pm h/2$. **Знак аргумента не имеет значения, т.к. $\mathbf{ch}(\alpha x)$ четная функция - положительна при любом знаке аргумента.**

По соображениям совместимости с предыдущими формулами **значение производной потенциала следует брать на левой границе - при** $x = -h/2$, т.к. при этом, как и ранее, потенциал убывает вдоль оси x .

Производная функции (6.3): $d\Psi/dx = \alpha\Psi_s \text{sh}(\alpha x) / \text{ch}(\alpha h/2)$.

При $x = -h/2$ $(d\Psi/dx)_s = -\alpha\Psi_s \text{sh}(\alpha h/2) / \text{ch}(\alpha h/2)$,

Где $\text{sh}(\alpha h/2) \equiv [\exp(\alpha h/2) - \exp(-\alpha h/2)]/2$ - синус гиперболический аргумента $\alpha h/2$. Это нечетная функция:
 $\text{sh}(-\alpha h/2) = -\text{sh}(\alpha h/2)$.

Т.к. $\text{sh}(\alpha h/2)/\text{ch}(\alpha h/2) \equiv \text{th}(\alpha h/2)$ – тангенс гиперболический, то значение производной на стенке $(d\Psi/dx)_s = -\alpha\Psi_s \text{th}(\alpha h/2)$, а ее заряд

$$q_s = \varepsilon\varepsilon_0 \alpha\Psi_s \text{th}(\alpha h/2) \quad (6.4)$$

и, согласно (5.18)

$$\sigma(h) = \sigma_0 - (1/2)\varepsilon\varepsilon_0 \alpha\Psi_s^2 \text{th}(\alpha h/2) \quad (6.5).$$

Подставив (6.5) и (5.18) в (6.1), получим искомое

$$U_e = \varepsilon\varepsilon_0 \alpha\Psi_s^2 [1 - \text{th}(\alpha h/2)] \quad (6.6)$$

Это формула расчета удельной (на единицу площади) энергии отталкивание плоских заряженных поверхностей при малом потенциале поверхности (около ± 30 мВ и меньше).

Молекулярное притяжение

- Расчет энергии молекулярного притяжения двух плоских тел, разделенных узким зазором h , основан на **принципе аддитивности молекулярных взаимодействий**:
- **Энергия взаимодействия тел это сумма энергий взаимодействия каждой молекулы одного тела со всеми молекулами другого тела.** Суммирование можно заменить интегрированием попарных взаимодействий молекул двух тел: 1 и 2 (рис. 6.2).
- Потенциальная энергия U_1 взаимодействия двух молекул
$$U_1 = -A_1/r^6 \quad (6.7)$$
- где A_1 - константа молекулярного взаимодействия и r - расстояние между центрами молекул.
- Константа A_1 зависит от полярности молекул, включая в себя константы ориентационного (дипольного), индукционного и дисперсионного взаимодействия. Характер зависимости молекулярного взаимодействия от расстояния (r^6) означает, что оно является короткодействующим.

Принцип аддитивности Гамакера

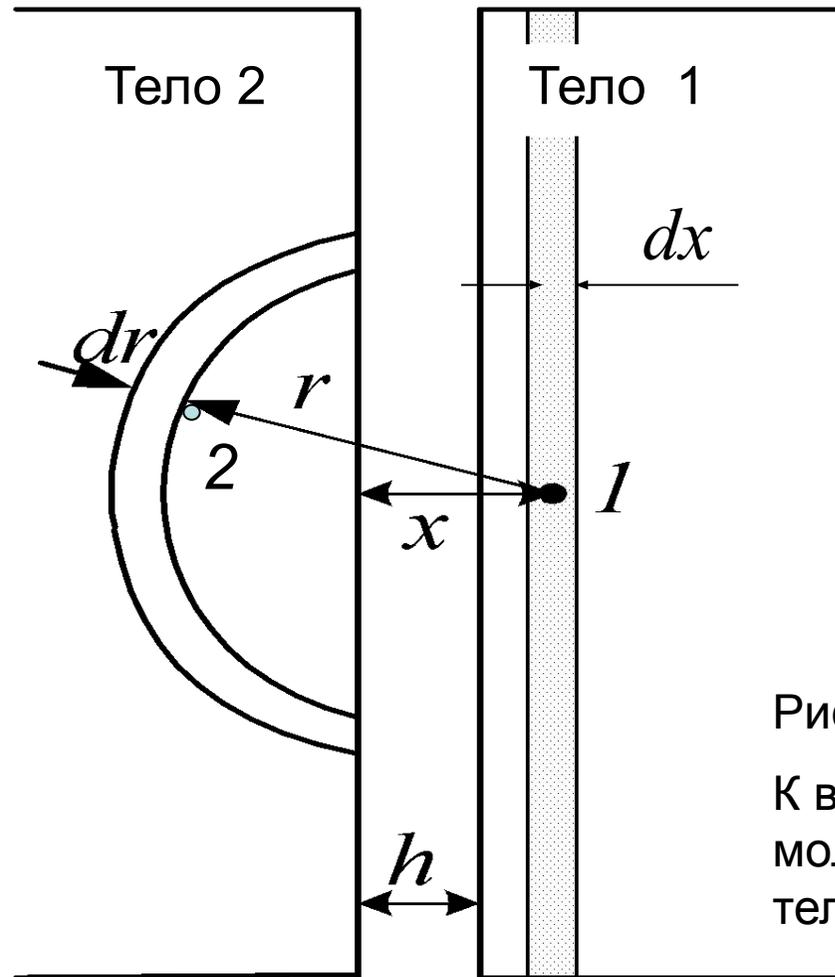


Рис. 6.2

К выводу формулы энергии
молекулярного притяжения
тел 1 и 2

- Выберем (рис. 6.2) две произвольные молекулы 1 в теле 1 и 2 в теле 2. Расстояние между ними r , а энергия U_1 взаимодействия определяется формулой (6.7).
- В теле 2 выделим тонкий сферический слой радиусом r и толщиной dr , в котором находится $(N_A/V_m)dV$ молекул, где $dV=2\pi r (r-x)dr$ объем сферического слоя, N_A - число Авогадро и V_m молярный объем вещества тела 2 (и 1).
- Все молекулы слоя находятся на одинаковом расстоянии r от молекулы 1 и взаимодействуют с ней с одинаковой энергией U_1 , поэтому
- энергия взаимодействия молекулы 1 со сферическим слоем вещества в теле 2 будет:

$$dU_1 = 2\pi r (r-x) (N_A/V_m) A_1 dr / r^6 \quad (6.8)$$

- Все тело 2 представимо как совокупность сферических слоев (половины качана капусты). Взаимодействие молекулы 1 с каждым из них выражается той же формулой (6.8).
- Суммируя энергии взаимодействия молекулы 1 со всеми сферическими слоями тела 2 получим потенциальную **энергию взаимодействия одной молекулы с телом 2**.
- Суммирование заменяется интегрированием выражения (6.8) по расстоянию в пределах от $r=x$ до $r=\infty$. Это дает:

$$U_a = - (\pi/6)(N_A/V_m)A_1/x^3 \quad (6.9)$$
- Это промежуточный результат, а по сути - энергия адсорбционного взаимодействия отдельной молекулы (1) с поверхностью тела (адсорбента).

- Тело 1 представимо как совокупность тонких плоских слоев толщиной dx . Объем одного такого слоя с площадью равной единице равен его толщине, поэтому число молекул в слое будет $(N_A/V_m)dx$, а энергия dU_M взаимодействия слоя с телом 2

$$dU_M = U_a (N_A/V_m) dx.$$

- Суммируя взаимодействие всех слоев тела 1 с телом 2, получим энергию взаимодействия тел 1 и 2 между собой, приходящуюся на единицу площади разделяющего их зазора. Суммирование заменяется интегрированием выражения - $(\pi/6)(N_A/V_m)^2 A_1 dx / x^3$ в пределах от $x=h$ до $x= \infty$, что дает удельную (на 1м^2) энергию молекулярного притяжения тел

$$U_M = - (\pi/12)(N_A/V_m)^2 A_1 / h^2 \quad (6.10)$$

- Та же формула в компактной записи

$$U_m = - A_H / h^2 \quad (6.11)$$

$A_H = (\pi/12)(N_A/V_m)^2 A_1$ – константа Ван-дер-Ваальса-Гамакера – константа удельного молекулярного взаимодействия двух тел (на 1 м² зазора между ними) .

- К реальным конденсированным фазам (твердым и жидким) принцип аддитивности не применим, так как он не учитывает влияния взаимодействуют между молекулами внутри тела. Оно особенно сильно влияет на результат в случае полярных веществ. На практике это ведет к тому, что константа A_H всегда находится эмпирически, а не по указанной выше формуле.

Теория взаимодействия фаз Лифшица

- По Лифшицу тела взаимодействуют между собой своими электромагнитными полями.
- Неотъемлемой принадлежностью любого тела является его собственное электромагнитное поле – они излучают и поглощают электромагнитные колебания на всех частотах. Часть этого спектра делает тела видимыми, часть – позволяет распознавать их химическую природу (ИК спектры), другая часть (микроволновая) обеспечивает их тепловое равновесие с окружающим пространством и т.д.
- Наложение этих динамических полей соседних тел, подобно наложению статических полей двойных слоев, порождает электродинамические силы взаимодействия тел.

- **Динамические поля тел, в отличие от статического поля ДЭС, создают силы их взаимного притяжения**, поскольку поля одного и другого тела практически никогда не совпадают по величине, знаку, частоте и фазе колебаний. Более того, они индуцируют одно в другом поля противоположного знака (**подобно индукционному взаимодействию молекул**), что создает притяжение тел.
- В любой момент времени **мгновенная застывшая картина распределения электрического и магнитного полей дает возможность рассчитать мгновенное значение энергии взаимодействия** этих полей двух тел так же, как и взаимодействие статических полей ДЭС.
- В следующий момент картина и соответствующее значение энергии изменяется с частотой электромагнитных колебаний. **Видимый результат взаимодействия переменных полей является средней величиной мгновенных значений энергии** за время, существенно большее периода самых низкочастотных колебаний поля.

- Выполнение соответствующих расчетов требует задания набора частот, амплитуд и фаз электромагнитных колебаний каждого из взаимодействующих тел, что практически невозможно.
- В теории Лифшица вместо полей с определенным набором частотно-фазовых параметров рассматриваются поля со случайными значениями этих параметров. Такие поля называются флуктуационными и теория известна под названием “теория взаимодействия флуктуационных полей”.
- Индукционный эффект обеспечивает противоположный знак мгновенных величин поля взаимодействующих тел и их притяжение. Однако, если расстояние между поверхностями тел больше длины волны колебаний, то знак индуцированного поля запаздывает по фазе, что может приводить к индукционному отталкиванию, а не к притяжению.

- Учет эффекта электромагнитного запаздывания ведет к тому, что теория Лифшица дает разные выражения для энергии взаимодействия конденсированных фаз:
- Для малых расстояний (h меньше длины волны)

$$U_{\text{М}} = - A_{\text{Н}} / h^2 \quad (6.12)$$

Для больших расстояний (h больше длины волны)

$$U_{\text{М}} = - K_{\text{L}} / h^3 \quad (6.13)$$

Для малых расстояний результат тот же, что в теории Гамакера. Различие в численном значении константы $A_{\text{Н}}$ по Гамакеру и Лифшицу не имеет значения, поскольку она определяется эмпирически.

Далее будет использоваться формула (6.12).

Теория ДЛФО

Переход Дерягина

- Для объяснения свойств коллоидных растворов необходимо анализировать **взаимодействие сферических частиц**, тогда как имеются только формулы для удельной энергии взаимодействия плоских тел, разделенных узким зазором постоянной ширины h .
- **Переход Дерягина – математический оператор, преобразующий формулы взаимодействия плоских тел в формулы взаимодействия сферических частиц.**
- По Дерягину **поверхность сферических частиц радиуса a можно представить как совокупность плоских колец разного диаметра** (рис. 7.1) при условии, что $h \ll a$ – расстояние между ближайшими точками сфер много меньше их радиуса

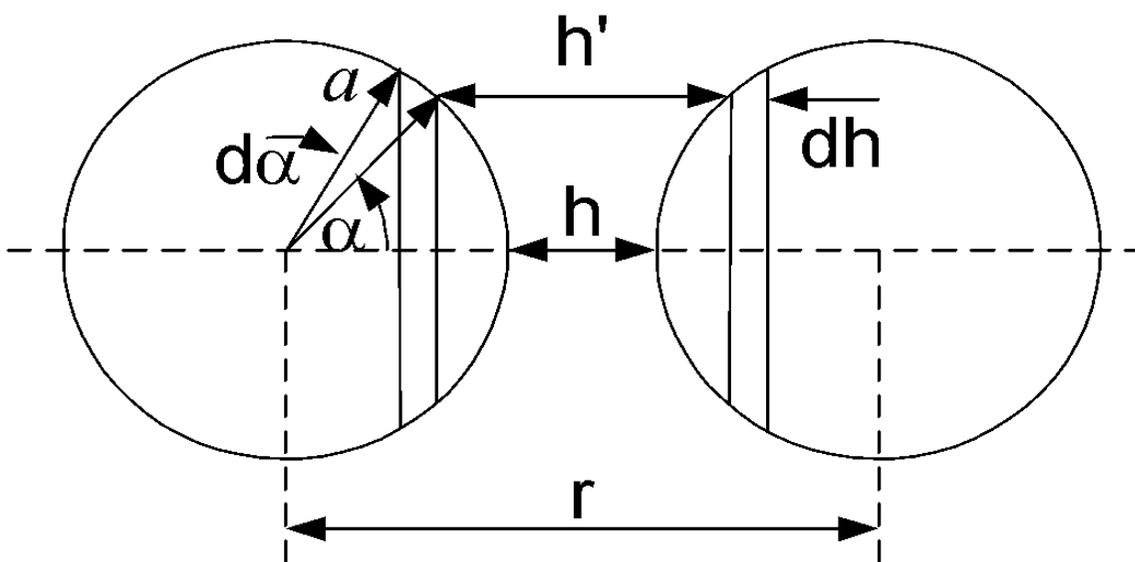


Рис. 7.1
К выводу формулы перехода
Дерягина. Пояснения в тексте

- На поверхности сфер радиуса a выделим симметричные **пояски** шириной dh . Положим, что они **взаимодействуют между собой как плоские кольца** с энергией dU , пропорциональной их площади dS : $dU=U_s dS$, где U_s -любое выражение для энергии взаимодействия плоских поверхностей, как функция расстояния между ними.
- По правилам геометрии: $dS= 2\pi a^2 \mathbf{sin}\alpha d\alpha$, и $h_1 = h + 2(a - a \mathbf{cos}\alpha)$. Дифференцируя h_1 , получим $dh_1 = 2a \mathbf{sin}\alpha d\alpha$, тогда $dS = \pi a dh_1$ и $dU = \pi a U_s dh_1$
- Интегрируя последнее по текущему расстоянию h_1 между поясками двух сфер от $h_1 = h$ до $h_1 = \infty$, получим искомый **оператор перехода Дерягина**

$$U(a) = \pi a \int_h^{\infty} U_s dh_1 \quad (7.1)$$

- Подставляя в (7.1) выражение (6.6) для энергии отталкивания плоских заряженных тел, получим формулу для расчета энергии отталкивания сферических, слабо заряженных частиц:

$$U_e = 2\pi a\varepsilon\varepsilon_0\Psi_s^2 \ln[1 + \exp(-\alpha h)] \quad (7.2)$$

- При $\alpha h \gg 1$ $\exp(-\alpha h) \ll 1$ и приближенно, даже при $\alpha h > 1$, можно принять, что

$$\ln[1 + \exp(-\alpha h)] \approx \exp(-\alpha h), \text{ поэтому}$$

энергия электростатического отталкивания частиц

$$U_e = B \exp(-\alpha h) \quad (7.3)$$

где $B = 2\pi a\varepsilon\varepsilon_0\Psi_s^2$ – константа электростатического отталкивания слабо заряженных частиц ($zF\Psi_s / RT < 1$).

Кроме того, радиус частиц должен быть заметно больше величины зазора между ними.

- При произвольной величине потенциала Ψ_s и соблюдении всех других ограничений ($\kappa h > 1$, $a > h$) действует та же самая зависимость (7.3) энергии отталкивания ДЭС от расстояния h , но значение константы отталкивания B вычисляется иначе:

$$B = 32\pi a \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2 \gamma^2 \quad (7.4)$$

$$\gamma = [1 - \exp(-Y/2)] / [1 + \exp(-Y/2)] \quad (7.5)$$

Здесь $Y \equiv zF\Psi_s / RT$ - безразмерный потенциал поверхности частиц – отношение потенциальной энергии $zF\Psi_s$ противоионов с валентностью z вблизи поверхности к их тепловой энергии RT . При малом потенциале поверхности $\exp(\pm Y/2) = 1 \pm Y/2$, $\gamma = Y/4$,

$\gamma^2 = (zF/RT)^2 \Psi_s^2 / 16$ и $B = 2\pi a \varepsilon \varepsilon_0 \Psi_s^2$, что соответствует малому потенциалу поверхности.

- При неограниченном увеличении потенциала функция γ (7.5) стремится к единице. Таким образом, **максимально возможная величина константы отталкивания**

$$B = 32\pi a \varepsilon \varepsilon_0 (RT/zF)^2 \quad (7.6)$$

для частиц фиксированного размера является универсальной физической константой, не зависящей ни от природы дисперсной фазы, ни от потенциала поверхности.

- Применение перехода Дерягина к молекулярному притяжению дает энергию притяжения сферических частиц:

$$U_M = \pi aA / h \quad (7.7)$$

- Обращает внимание то, что оба вида взаимодействия включают одинаковый множитель πa . Это означает, что на свойства, зависящие только от соотношения U_e/U_M этих двух видов взаимодействия, размер частиц не влияет.

Потенциальные кривые и устойчивость

- В теории ДЛФО состояние и поведение дисперсной системы определяется суммарной величиной $U = U_e + U_m$ потенциальной энергии взаимодействия – электростатического U_e и молекулярного U_m :

$$U = B \exp(-\alpha h) - \pi aA / h \quad (7.8)$$

U График этой функции называется потенциальной кривой

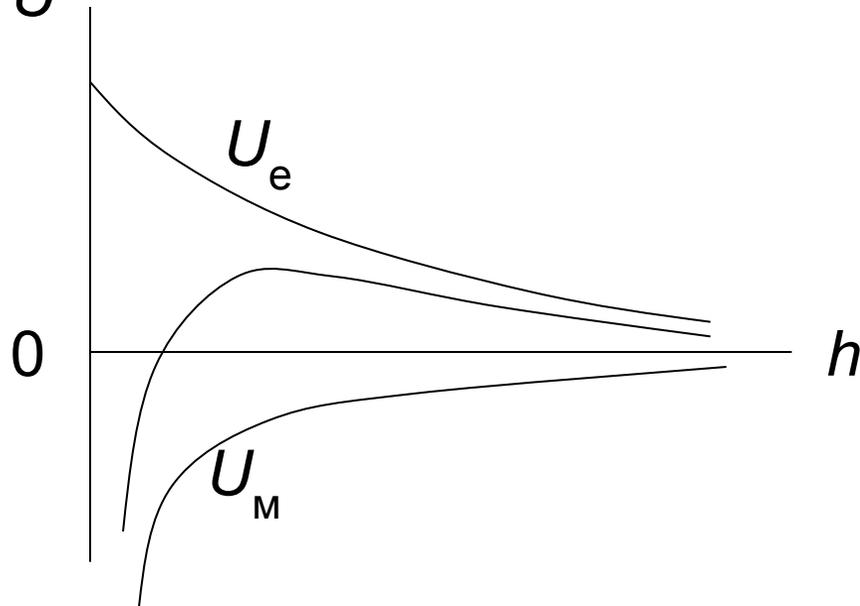


Рис. 7.2

Потенциальная кривая и ее слагаемые

U_e - электростатическое и

U_m - молекулярное

- В общем случае потенциальная кривая (рис. 7.3) имеет максимум ΔU (потенциальный барьер) и минимум U_{\min} (потенциальную яму). Численное значение барьера и ямы используется для краткого описания взаимодействия частиц вместо потенциальной кривой или потенциальной функции (7.8).

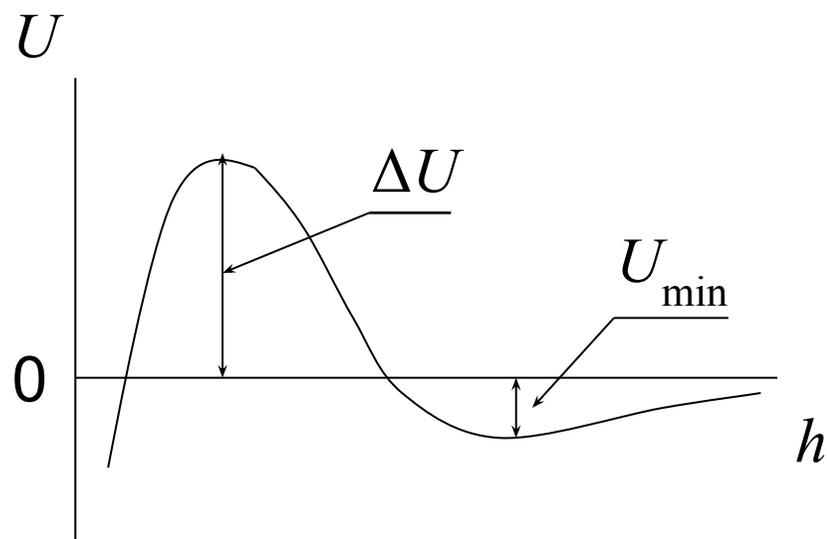


Рис. 7.3

Потенциальная кривая $U(h)$ и ее экстремумы:

ΔU - потенциальный барьер и
 U_{\min} - потенциальная яма.

- Энергия взаимодействия частиц сложным образом зависит от расстояния между ними: на расстояниях близких к нулю всегда (в теории ДЛФО) преобладает молекулярное притяжение, на средних – вблизи максимума преобладает электростатическое отталкивание, а на дальних – вблизи минимума снова преобладает молекулярное притяжение.
- **Соотношение между отталкиванием и притяжением, т.е. величину барьера и ямы, можно изменять в широких пределах** путем изменения состава дисперсионной среды.
- Из формулы (7.8) следует, что **изменчивость присуща только электростатическому отталкиванию**.
- **Основное рецептурное средство воздействия на величину отталкивания это концентрация электролита, а в некоторых случаях и его химическая природа.**

Влияние электролитов на потенциальные кривые и устойчивость дисперсных систем

- Влияние **индифферентных электролитов** (см. ДЭС) обусловлено их действием только на толщину ДЭС.
- При увеличении концентрации толщина ДЭС уменьшается и согласно (7.3) уменьшается радиус действия сил отталкивания (рис. 7.4)

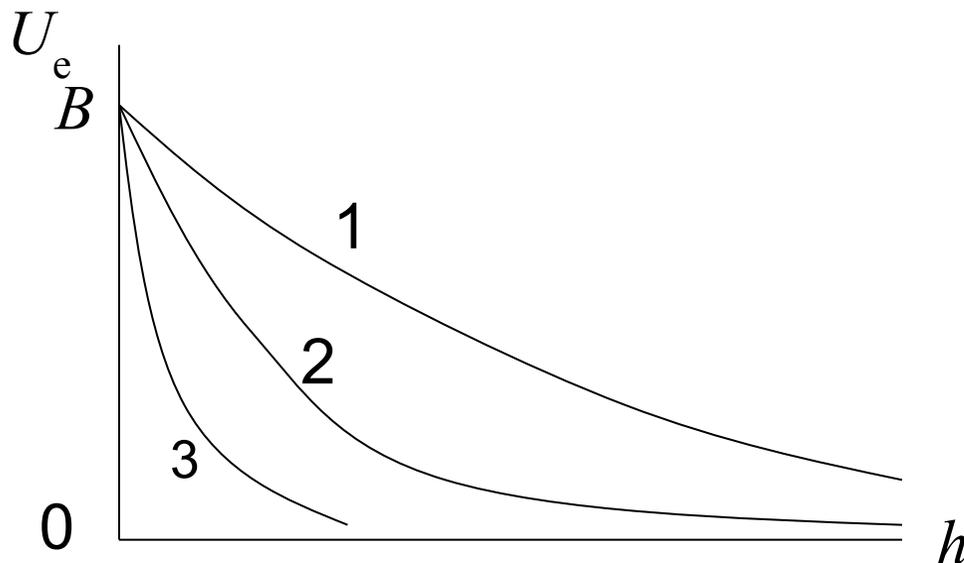


Рис. 7.4

Зависимость вида кривых отталкивания ДЭС от концентрации с индифферентного электролита.

$c_3 > c_2 > c_1$. Константа отталкивания B не зависит от состава раствора.

При увеличении концентрации электролита уменьшаются силы отталкивания, поэтому уменьшается барьер, появляется и увеличивается по модулю потенциальная яма (рис. 7.5)

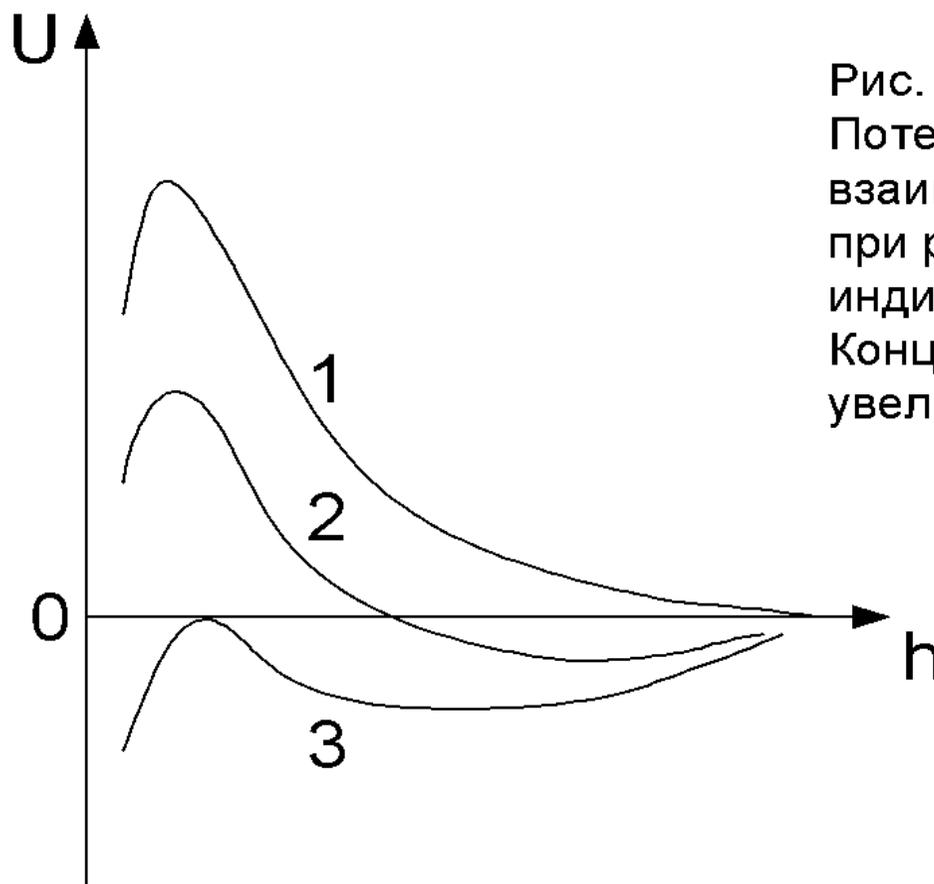


Рис. 7.5
Потенциальные кривые взаимодействия двух частиц при различных концентрациях индифферентного электролита. Концентрация увеличивается с увеличением номера кривой.

- В коллоидных системах, как и в молекулярных, изменение состояния системы осуществляется с помощью универсального механизма - теплового (броуновского) движения частиц и их столкновений между собой.
- Средняя энергия столкновения равна $k_B T$,
 k_B – константа Больцмана и T - температура.
- Результат столкновения частиц зависит от соотношения энергии столкновения $k_B T$ и величин потенциальной ямы U_{\min} и потенциального барьера ΔU .
- Типичны 4 варианта соотношения указанных величин:

- 1. $\Delta U \gg k_B T$, $[U_{\min}] \ll k_B T$. - имеется **большой барьер** и пренебрежимо малая по абсолютной величине потенциальная **яма** (рис.7.5-1).
- При таком соотношении экстремумов функции взаимодействия и средней энергии столкновений **происходят упругие столкновения частиц**— они разлетаются после столкновения, что не влечет за собой никаких последствий и поэтому **состояние и свойства системы остаются неизменными** неограниченное время. Иначе говоря
- **Дисперсная система агрегативно устойчива.**

- **2. $\Delta U \geq k_B T$, $[U_{\min}] \ll k_B T$.** - барьер сопоставим по величине с энергией столкновений, потенциальная яма практически отсутствует (рис.7.5-1).
- При сопоставимости величин энергии столкновений и барьера **возможно преодоление барьера** с вероятностью $\alpha \approx \exp(-\Delta U / k_B T)$: частицы по инерции преодолевают противодействие сил отталкивания и попадают на минимальное расстояние, где молекулярное притяжение бесконечно велико (рис.7.6-1). **Результатом является:**
- **Медленная необратимая коагуляция.**
- **Медленная** означает, что не каждое столкновение приводит к слипанию частиц, а только те, чья кинетическая энергия больше чем средняя в $\Delta U / k_B T$ раз.
- **Необратимость** означает, что кинетической энергии тепловых колебаний слипшихся частиц при данной температуре недостаточно для разрыва их связи и частицы навсегда остаются прочно связанными.

- 3. $\Delta U \gg k_B T$, $[U_{\min}] \geq k_B T$. - большой барьер и достаточно **большая потенциальная яма** (рис.7.5-2).
- Основную роль играет потенциальная яма. Наличие ямы означает, что здесь **действуют достаточно большие силы притяжения**, которые способны удерживать вместе столкнувшиеся частицы. **Результат:**
- **Обратимая безбарьерная неконтактная коагуляция.**
- **Обратимость** обусловлена возможностью разрыва связи частиц с вероятностью $\alpha \approx \exp(-U_{\min} / k_B T)$, поскольку глубина потенциальной ямы сопоставима с энергией тепловых колебаний частиц.
- **Безбарьерность и неконтактность** указывает на то, что слипшиеся частицы не соприкасаются – между ними сохраняется прослойка жидкости (рис.7.6-2).

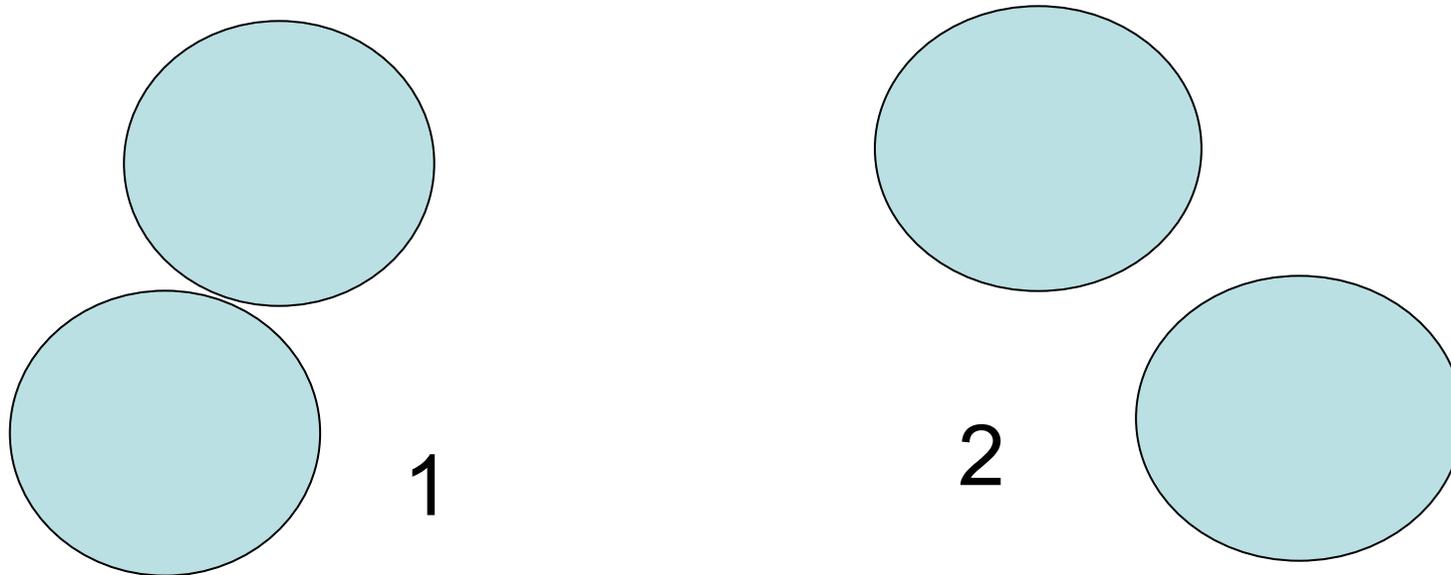


Рис. 7.6 Контактная 1 и неконтактная 2
(безбарьерная) коагуляция частиц

- **4. $\Delta U = 0$ - потенциальный барьер равен нулю.**
- При таком типе взаимодействия частиц полностью отсутствует препятствие к их неограниченному сближению, вплоть до непосредственного (фазового) контакта частиц (рис. 7.6-3) при любой энергии столкновений. В результате:
- **Происходит быстрая необратимая коагуляция.**
- **Быстрая** означает, что каждое столкновение частиц заканчивается их слипанием.
- **Минимальная концентрация электролита, при которой начинается быстрая необратимая коагуляция, т.е. при которой потенциальный барьер $\Delta U = 0$,**
- **называется критической.**

- **Влияние неиндифферентных (потенциалоопределяющих) электролитов** (см. ДЭС) связано с их действием на потенциал поверхности и, следовательно, на величину константы отталкивания.
- **Увеличение концентрации ПО иона одноименного по знаку с поверхностью увеличивает (по модулю) потенциал поверхности и константу отталкивания, следовательно, и устойчивость дисперсной системы. Противоположные по знаку ПО ионы уменьшают константу отталкивания и устойчивость дисперсной системы.**
- Обычно концентрация ПО электролита на много меньше концентрации индифферентного электролита, поэтому **толщина ДЭС и радиус действия сил отталкивания не зависят от концентрации ПО электролита (рис. 7.7)**

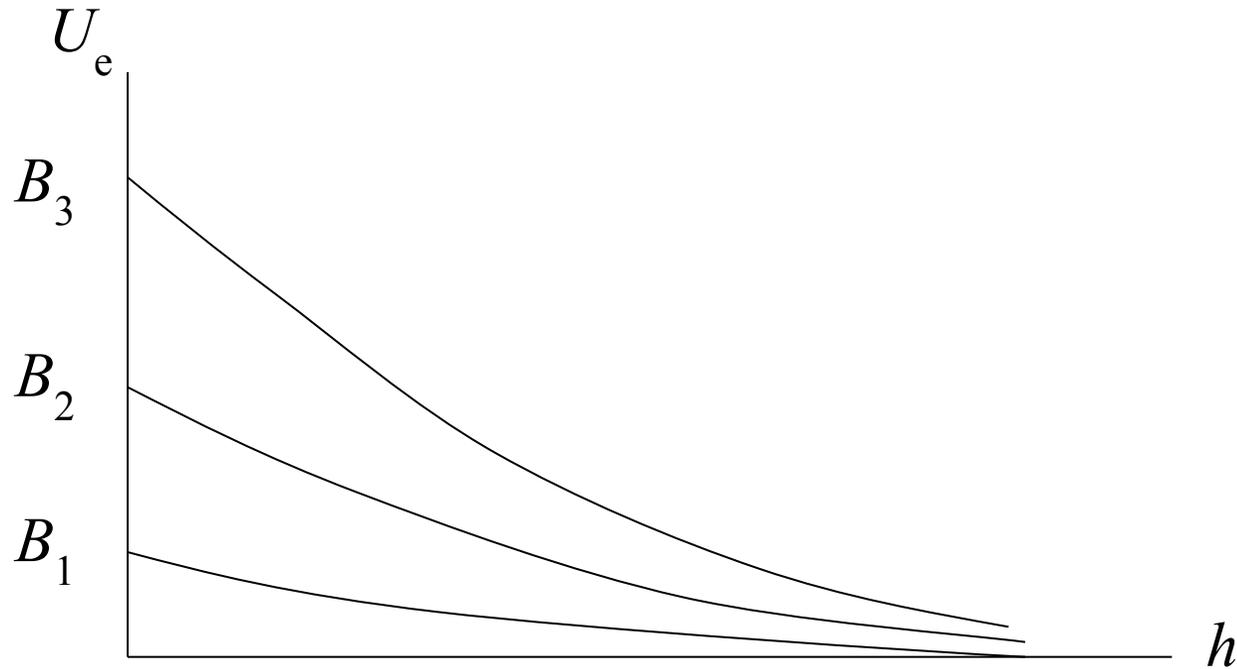


Рис. 7.7

Влияние ПО электролита на энергию отталкивания ДЭС.
С увеличением концентрации одноименного ПО иона
константа отталкивания увеличивается.

- Изменение сил отталкивания под действием ПО электролита в общем вызывает такие же изменения суммарной потенциальной кривой, что и индифферентный электролит. В частности, введение электролита с противоположно заряженным ПО ионом уменьшает абсолютную величину потенциала поверхности и ведет к быстрой необратимой коагуляции.
- Коагуляция, вызванная уменьшением потенциала поверхности называется нейтрализационной, а уменьшением толщины ДЭС – концентрационной.
- Устойчивость к действию электролитов по-прежнему характеризуется критической концентрацией индифферентного электролита при фиксированной концентрации ПО электролита.
- ПО электролит в большей мере влияет на потенциальный барьер и в меньшей – на потенциальную яму.

Критическая концентрация электролита и правила электролитной коагуляции

- Условие быстрой необратимой коагуляции $\Delta U=0$ в развернутом виде:

$$V \exp(-\alpha h) - \pi aA / h = 0 \quad (7.9a)$$

$$\alpha V \exp(-\alpha h) - (1/h) \pi aA / h = 0 \quad (7.9b)$$

означает, что энергия взаимодействия равна нулю (первая строка) и одновременно ее производная по расстоянию равна нулю (вторая строка).

- Эквивалентная словесная формулировка :
- При критической концентрации максимум потенциальной энергия взаимодействия частиц равен нулю.

- Из структуры формул первой и второй строки следует, что эти обе **формулы (7.9) совместимы если**

$$\kappa = 1/h \quad \text{или} \quad \kappa h = 1 \quad (7.10)$$

- Подставив $\kappa h = 1$ в уравнение (7.9а), получим

$$B/e = \kappa_c \pi a A \quad (7.11)$$

Здесь $e = \mathbf{exp}(1)$ – основание натуральных логарифмов и κ_c - критическая величина параметра κ при соответствующей критической концентрации c_c электролита.

- Из (7.11) находим **критическую величину параметра κ**

$$\kappa_c = B^*/eA \quad (7.12)$$

$B^* = 32\varepsilon\varepsilon_0(RT/zF)^2\gamma^2$ – константа отталкивания, сокращенная на πa (приведенная константа).

Частные виды формулы (7,12)

- При большом потенциале поверхности, согласно (7.6) с точностью до постоянных множителей

$$B^* \approx 1/z^2 \quad \alpha_c \approx 1/z^2. \quad \text{Согласно (5.8)}$$

$$\alpha = zF(2c/\epsilon\epsilon_0RT)^{1/2} \quad \text{и} \quad c_c \approx \alpha_c^2 / z^2 \quad \text{отсюда}$$

$$c_c \approx 1/z^6 \quad (7.13)$$

- При малом потенциале поверхности

$$B^* \approx \Psi_s^2 \quad \alpha_c \approx \Psi_s^2$$

$$c_c \approx \Psi_s^4 \quad (7.14)$$

- Т.о. При большом потенциале поверхности критическая концентрация электролита не зависит от потенциала, но сильно зависит от валентности ионов. При малом потенциале она сильно зависит от его величины.

- Закон (7.13) действует только при концентрационной коагуляции индифферентными электролитами.
- Закон (7.14) действует при нейтрализационной коагуляции растворов с любым начальным потенциалом поверхности, поскольку коагуляция наступает за счет уменьшения абсолютной величины потенциала поверхности.

Эффект смещения плоскости локализации заряда относительно межфазной границы

- Не существует физически обоснованных причин считать, что плоскость локализации поверхностного заряда совпадает с границей раздела фаз.
- **Плоскость локализации заряда отодвинута от межфазной границы в раствор, как минимум, на расстояние порядка размера d адсорбированных ПО ионов.**
- Соответственно, в расчете электростатической энергии взаимодействия частиц **вместо расстояния h между поверхностями частиц следует использовать расстояние $h-2d$ между плоскостями локализации заряда:**
- $U = B \exp[-\kappa(h-2d)] - \pi a A / h$ или
- $U = B \exp(2\kappa d) \exp[-\kappa h] - \pi a A / h$ (7.15)
- **Следствие – константа отталкивания $B \exp(2\kappa d)$ растет с увеличением κ и необратимая коагуляция может стать невозможной при увеличении концентрации электролита.**

Правила электролитной коагуляции, сопоставление с теорией ДЛФО

- Правила коагуляции это результат обобщение разнообразных по объектам и методам изучения закономерностей коагуляции коллоидных растворов электролитами.
- 1. **Любой** электролит при соответствующей концентрации способен вызвать коагуляцию. Его минимальная концентрация, необходимая для этого, **называется порогом коагуляции**.
- 2 - правило Шульце-Гарди. **Коагулирующая способность электролита определяется валентностью противоионов в соотношении: 1:50:500 для 1, 2, и 3 валентных противоионов соответственно.** **Коагулирующая способность – величина обратная порогу коагуляции электролита.**

- 3 – правило **альтернативное** правилу 2. **Коагуляция наступает при уменьшении абсолютной величины электрокинетического потенциала частиц до критической величины, равной ± 30 мВ.**
- 4. **Электролиты с многовалентными противоионами (3 и более) имеют два порога коагуляции:** первый соответствует коагулирующей способности многовалентного противоиона, второй – одновалентного иона данного электролита («неправильные ряды коагуляции»). Это объясняется перезарядкой поверхности и критическим ζ -потенциалом (рис. 5.7, слайд 112).
- Существуют растворы, которые практически не коагулируют при действии электролитов (лиофильные коллоиды). В случае гетерогенных систем это объясняется смещением плоскости локализации поверхностного заряда.

- Первое правило объясняется тем, что **любой электролит при возрастании концентрации увеличивает параметра Дебая κ , доводя его значение до критической величины $\kappa_c = B^*/eA$, соответствующей началу быстрой коагуляции.**
- **Правило Шульце-Гарди соответствует теоретическому закону коагуляции $c_c \approx 1/z^6$ сильно заряженных частиц.**
- **Правило критического электрокинетического потенциала соответствует закону коагуляции слабо заряженных частиц $c_c \approx \Psi_s^4$, поскольку при нейтрализационной коагуляции и малой величине потенциала поверхности электрокинетический потенциал изменяется пропорционально потенциалу поверхности и близок к нему по величине.**

Получение дисперсных систем

- Получение дисперсной системы сводится к решению двух задач: **Получению частиц малого размера и предотвращению их неконтролируемой коагуляции.**
- По способам получения малых частиц методы получения делятся на **методы конденсации и методы диспергирования.**
- **Методы конденсации основаны на создании пересыщения**, при котором в гомогенной системе (растворе, газе) возникают частицы новой фазы коллоидных размеров.
- **По способу пересыщения методы конденсации делятся на физические и химические.**
- При физической конденсации (**образование тумана**) изменяются физические условия, приводящие к пересыщению (температура, давление, диэлектрическая проницаемость, ионизация и др.)

- При химической конденсации (образование частиц AgI в растворе, дыма при горении топлива) пересыщение создается проведением химической реакции с образованием нелетучего или нерастворимого соединения.
- В любом случае действует универсальный закон термодинамики, регламентирующий минимальный размер a_c термодинамически устойчивых частиц (зародышей новой фазы).
- $$p/p_s = \exp(2\sigma V_M / a_c RT) \quad (8.1)$$
- По виду это формула Томсона (2.5) для кратности пересыщения p/p_s пара, равновесного с частицами (каплями) радиуса a . По содержанию - определяет размер a_c критического зародыша новой фазы при заданном пересыщении гомогенной среды. Размер синтезируемых частиц может быть тем меньше, чем хуже их растворимость (летучесть).

- Критический зародыш – минимальный по размеру зародыш новой фазы, который при случайном возникновении в пересыщенной в p/p_s раз системе не испарится, а будет расти.
- Образованию зародыша такого размера в гомогенной пересыщенной среде соответствует максимум приращения свободной энергии $\Delta F = \sigma a^2 - n\Delta\mu$ (рис. 8.1).

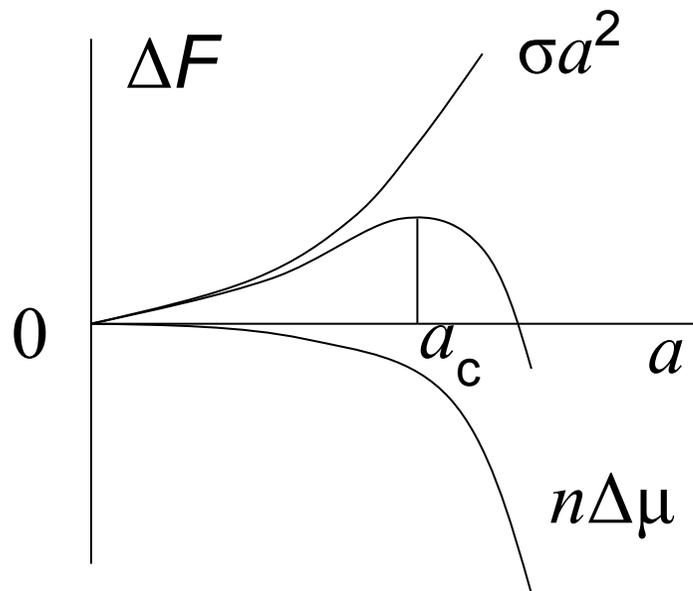


Рис. 8.1
Зависимость энергии фазового перехода от размера частиц новой фазы. $\Delta\mu \sim a^3$

Химическая конденсация

- Правила образования коллоидного раствора непосредственно при проведении химической реакции:
- 1. Реакция ведется при избытке одного из реагентов
- 2. Реакция ведется в разбавленном растворе.
- Соблюдение этих правил необходимо для придания коллоидному раствору устойчивости в процессе его получения.
- Избыток необходим что бы по окончании реакции в растворе оставался реагент, являющийся по правилу Фаянса потенциалопределяющим (ПО) электролитом.
- Разбавленные растворы используются потому, что вторым продуктом реакции является KNO_3 – индифферентный электролит, способный вызвать коагуляцию раствора.
- Пример $AgNO_3 + KI$ (изб) = AgI + KNO_3 + KI (следы)
- Примеры формул мицелл: $[mAgI nI^- (n-x)K^+]^- xK^+$,
 $[mAlPO_4 n Al^{3+} 3(n-x)Cl^-]^+ 3xCl^-$.

Мицелла это частица вместе с двойным электрическим полем. В отличие от частицы она электронейтральна.

Метод дробления. Эффект Ребиндера.

- Дроблением получают дисперсные системы с размером частиц 10^{-6} м и более.
- При равенстве других условий эффективность дробления зависит от состава среды благодаря эффекту Ребиндера – **эффекту адсорбционного понижения прочности измельчаемого материала.**
- **Природа эффекта:** при механическом воздействии в материале **зарождаются микротрещины** глубиной в несколько атомов, **которые** в пассивной среде (вакууме) бесследно **исчезают** после снятия механической нагрузки за счет восстановления разрушенных межатомных связей. **В активной среде в микротрещины проникают молекулы среды или ПАВ, препятствуя их залечиванию.** Расклинивающее давление ПАВ углубляет трещины, разрушает материал и стабилизирует суспензию.

Пептизация

- Пептизация – получение коллоидных растворов путем разрыхления осадков и перевода взвеси в агрегативно устойчивое состояние.
- Пептизация обусловлена взаимным отталкиванием частиц, поэтому необходимо присутствие в растворе пептизатора – вещества, обеспечивающего агрегативную устойчивость коллоидного раствора.
- Технология, основанная на правилах получения коллоидных растворов химической конденсацией, не пригодна для промышленного производства.
- Основным методом промышленного производства дисперсных систем разного назначения является **пептизация: смешивание порошков с растворами ПАВ или других стабилизаторов.**
- Механическое воздействие – перемешивание, растирание играет вспомогательную роль, ускоряя процесс.

Правило осадков

- Правило пептизации (правило осадков Оствальда) является общим для коллоидных растворов и суспензий.
- Коллоидная растворимость (пептизируемость) зависит от концентрации c в растворителе других веществ (пептизаторов). Максимуму пептизации соответствует его оптимальная концентрация $c_{\text{опт}}$ (рис. 8.2).

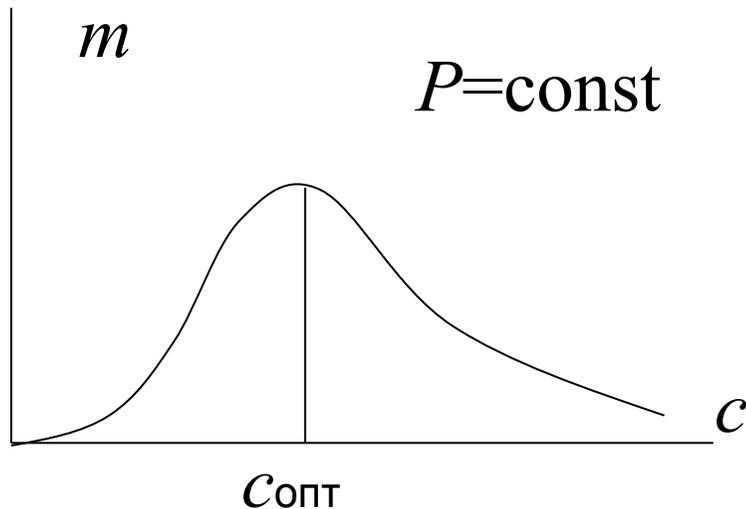


Рис. 8.2

Зависимость массы m пептизированного осадка от концентрации пептизатора c при постоянстве навески P дисперсной фазы.

- С позиций теории ДЛФО пептизатор это ПО электролит. Увеличение его концентрации увеличивает потенциал поверхности, константу отталкивания (7.4) и силу взаимного отталкивания частиц, вызывающую пептизацию (восходящая ветвь кривой на рис. 8.2).
- После достижения максимальной величины константы отталкивания ПО электролит действует, как и любой другой электролит - вызывает сжатие ДЭС и уменьшение сил отталкивания частиц. Это ведет к спаду пептизируемости.
- В растворе с оптимальной концентрацией пептизатора при постепенном увеличении содержания дисперсной фазы так же наблюдается максимум пептизируемости: вначале весь вводимый осадок пептизируется, а при избытке осадка пептизация прекращается из-за недостатка пептизатора.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Седиментация и диффузия

- Молекулярно кинетические свойства и явления это явления обусловленные движением частиц.
- Существуют два типа движения частиц:
 1. **РЕГУЛЯРНОЕ** (детерминированное) – движение под действием известной силы F , например, оседание (седиментация) – движение под действием силы тяжести. **Характеризуется скоростью** движения частиц u .
 2. **ХАОТИЧНОЕ** (случайное) – тепловое (броуновское) движение. **Характеризуется средней кинетической энергией движения** $W_c = k_B T$ и **среднеквадратичным смещением** Δs – расстоянием, на которое частица смещается в произвольном направлении из начального положения в конечном за некоторое время t , k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

- Уникальность коллоидов в том, что только в них интенсивность обоих типов движения сопоставима по величине: в молекулярных системах пренебрежимо мала роль седиментации (в лабораторных и цеховых масштабах), а в грубодисперсных системах тепловое движение не играет роли.
- Видимое проявление теплового движения – диффузия – перенос компонента системы в направлении выравнивания его концентрации (химического потенциала в общем случае).
- Закон диффузии (закон Фика):

$$dq_x = -D (dc/dx) dA dt \quad (9.1)$$

dq_x - количество вещества, переносимого вдоль оси x за время dt через площадку dA , нормальную к оси x .
 D - коэффициент диффузии, dc/dx - градиент концентрации вдоль оси x . Знак «-» указывает, что перенос направлен на встречу градиенту.

- Формула Эйнштейна для коэффициента диффузии:

$$D = kT / 6\pi\eta a \quad (9.2)$$

$6\pi\eta a$ - коэффициент Стокса – сила сопротивления движению частицы радиуса a в среде с вязкостью η со скоростью u , равной единице.

- Среднеквадратичный сдвиг и коэффициент диффузии связаны формулой Смолуховского:

$$\Delta s = (2Dt)^{1/2} \quad (9.3)$$

- При произвольной скорости движения частицы сила сопротивления $F = 6\pi\eta a u$. При движении под действием силы тяжести $F = mg$, где m - масса частицы и g - ускорение свободного падения. Отсюда следует формула Стокса для скорости оседания:

$$u = mg / 6\pi\eta a \quad (9.4)$$

- Масса частицы $m = v\rho$, где $v = 4\pi a^3/3$ – объем частицы и ρ – плотность дисперсной фазы.

С поправкой Архимеда на плотность среды ρ_0 действующая сила тяжести $F = v\Delta\rho g$, где $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, поэтому **скорость оседания будет:**

$$u = 2\Delta\rho g a^2 / 9\eta \quad (9.5)$$

- Формула (9.5) используется, в частности, для **определения размера частиц по скорости их оседания (седиментационный анализ)**. Для этого на фиксированной глубине H в суспензии регистрируется зависимость от времени t массы осевших частиц всех размеров, имеющих в исследуемой взвеси. Дифференцирование этой зависимости по времени выделяет долю частиц, осевших к моменту времени t и, следовательно, имевших скорость $u = H / t$ и радиус a , определяемый формулой (9.5).

Седиментационно-диффузионное равновесие

- Одновременное участие частиц в оседании и диффузии приводит к установлению во взвеси седиментационно-диффузионного равновесия. В таком состоянии на любой высоте h (от дна сосуда) седиментационный поток частиц nu компенсирован равным по величине встречным диффузионным потоком $D(dn/dh)$:
- $nu = -D(dn/dh)$, где n зависит от высоты h .
- Интегрирование уравнения $dn/n = -(u/D)dh$ в пределах от 0 до произвольной высоты h дает искомую зависимость n от h : $\ln(n/n_0) = -uh/D$, где n_0 - концентрация на дне сосуда. Потенцирование и замена u и D по формулам Стокса (9.4) и Эйнштейна (9.2), соответственно, дает искомый закон (9.6) распределения дисперсной фазы по высоте сосуда – уравнение седиментационно-диффузионного равновесия

Уравнение седиментационно-диффузионного равновесия

$$n = n_0 \exp(-mgh / k_B T) \quad (9.6)$$

- По сути это закон распределения Больцмана по потенциальным энергиям, в данном случае – по энергии mgh в поле сил тяжести. Ранее подобный закон использовался в теории ДЭС.
- Согласно закону (9.6) концентрация убывает с высотой по экспоненте и тем круче, чем больше масса частицы.
- В пределе $m \rightarrow 0$ $\exp(0) = 1$ и концентрация $n = n_0$ одинакова по всей высоте сосуда. В пределе $mgh / k_B T \rightarrow \infty$ $\exp(-\infty) = 0$ и $n = 0$ везде, кроме дна сосуда.
- Что бы закон (9.6) был пригоден для практического применения, он быть нормирован – найдено численное значение предэкспоненциального множителя n_0 .

Нормирование распределения Больцмана

Обычно известна средняя по высоте (рецептурная) концентрация дисперсной фазы $\underline{n} = N / V$, где N - количество дисперсного материала в системе и V - ее объем. Распределение по высоте сосуда не зависит от площади его дна и может считаться равной единице. Тогда объем (на единицу площади) V равен высоте сосуда H . Поэтому далее $\underline{n} = N / H$ и $N = \underline{n}H$ имеет размерность $1/\text{м}^2$ (если концентрация дисперсной фазы \underline{n} выражается числом частиц в единице объема). Количество вещества не изменяется при его перераспределении по высоте, поэтому

$$\underline{n}H = n_0 \int_0^H \exp(-mgh / k_B T) dh \quad (9.7)$$

- Формула (9.7) выражает условие нормирования распределения Больцмана - нахождения неизвестной константы распределения n_0

- После интегрирования находим

$$n_0 = \underline{n} (mgH/k_B T) [1 - \exp(-mgH/k_B T)]^{-1} \quad (9.8)$$

- Если нормирование (вычисление n_0) дает $n_0 > n_{\max}$, где n_{\max} максимально возможная концентрация, то это означает, что образуется осадок высотой H_s , и взвесь находится в равновесии с осадком, поэтому в законе Больцмана $n_0 = n_{\max}$, так что над осадком

$$\begin{aligned} n &= n_{\max} \exp[-mg(h-H_s)/k_B T] & \text{при } h \geq H_s \\ n &= n_{\max} & \text{при } h \leq H_s \end{aligned} \quad (9.9)$$

В осадке (при $h \leq H_s$) концентрация постоянна по высоте и равна максимально возможной n_{\max} .

Концентрация может быть выражена в любых единицах. На рис. 9.1, она выражена объемной долей дисперсной фазы ϕ , соответственно, $\phi_{\max} = 1$.

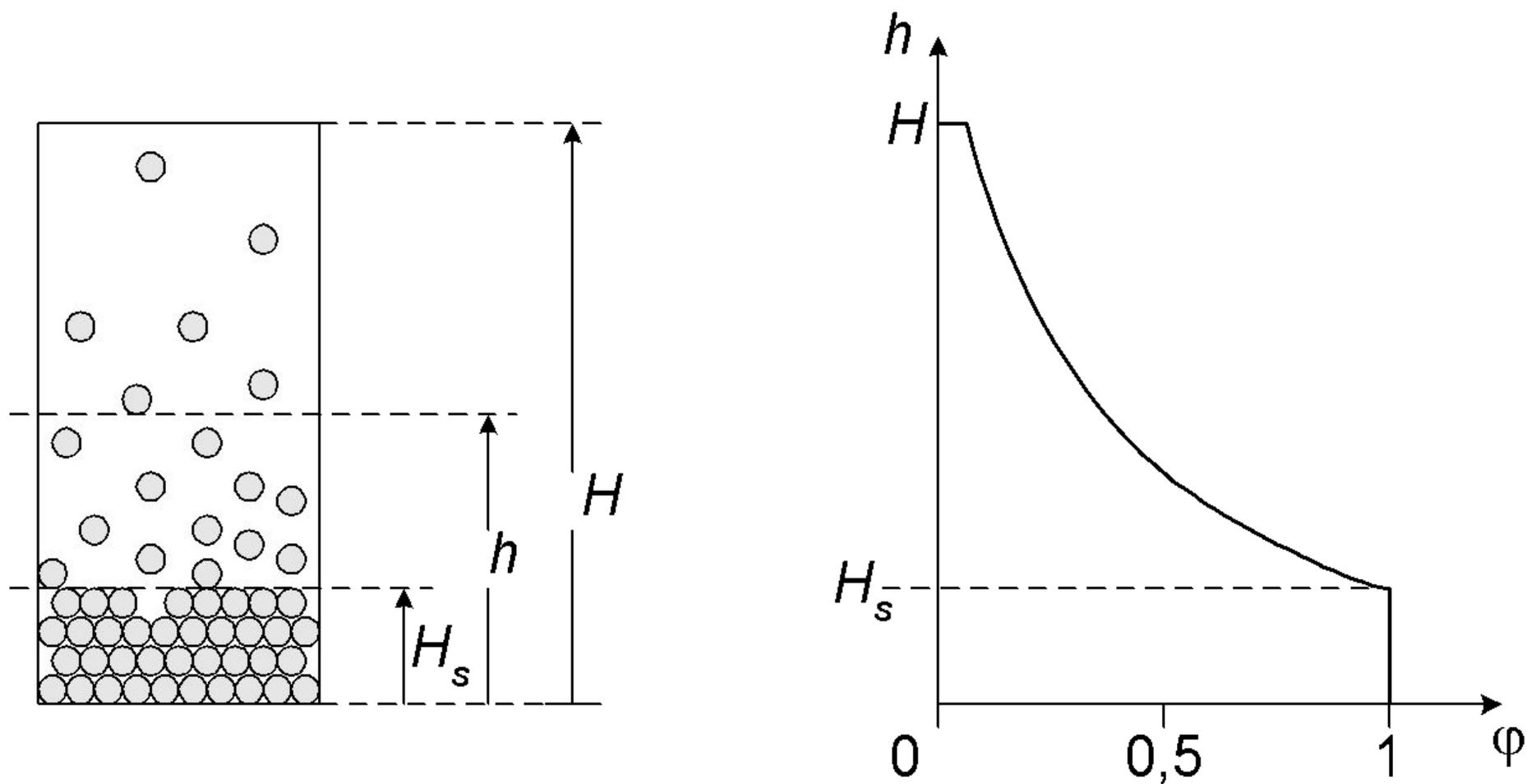


Рис. 9.1

Схема и график равновесного распределения вещества по высоте сосуда h при наличии осадка высотой H_s

- Высота осадка находится из условия сохранения вещества при разделении системы на осадок и взвесь:

$$\bullet N = N_s + N_v \quad (9.10a)$$

- Здесь $N = \underline{n}H$ - общее количество вещества в системе, $N_s = n_{\max} H_s$ - количество вещества в осадке и N_v - во взвеси.
- Величина N_v находится интегрированием уравнения (9.9) по высоте в пределах от H_s до H , после чего высота осадка H_s находится решением уравнения:

$$N = n_{\max} H_s + (k_B T / mg) \{1 - \exp[-mg(H - H_s) / k_B T]\} \quad (9.10)$$

Если концентрация задана числом частиц в единице объема, то $n_{\max} = 1/v$, где v - объем частицы вместе с защитной оболочкой (двойным электрическим слоем). Уравнение (9.10) решается методом последовательных приближений: в первом приближении принимается, что вся взвесь находится в осадке и тогда $H_s = N / n_{\max}$. По этой величине вычисляется N_v , что позволяет уточнить значение $H_s = (N - N_v) / n_{\max}$. Процедура повторяется до получения приемлемой сходимости условия (9.10a).

Электрокинетические явления

- Это явления связанные со взаимным смещением фаз дисперсной системы.
- **Прямые электрокинетические явления:**
 - 1 **Электрофорез** – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля
 - 2 **Электроосмос** – движение дисперсионной среды (течение) относительно неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.
- **Обратные электрокинетические явления:**
 - 1 **Потенциал оседания** (обратное электрофорезу) – появление разности потенциалов по высоте сосуда при оседании частиц.
 - 2 **Потенциал течения** (обратное электроосмосу) – появление разности потенциалов вдоль направления течения жидкости через пористую перегородку.

- **Электрофорез и потенциал оседания возникают в относительно разбавленных дисперсных системах**, где частицы имеют возможность перемещаться относительно дисперсионной среды.
- **Электроосмос и потенциал протекания возникают в системе, где частицы дисперсной фазы связаны в единое пористое тело**, пропитанное жидкостью, и образующее перегородку между двумя пространственно разделенными частями (анодной и катодной) жидкой фазы.
- В прямых явлениях на погруженные в систему электроды подается разность потенциалов от внешнего источника и наблюдается смещение фаз (рис. 9.2)
- В обратных явлениях смещение фаз создается принудительно (действием силы тяжести или разности давлений), а на тех же электродах измеряется величина наведенного потенциала.

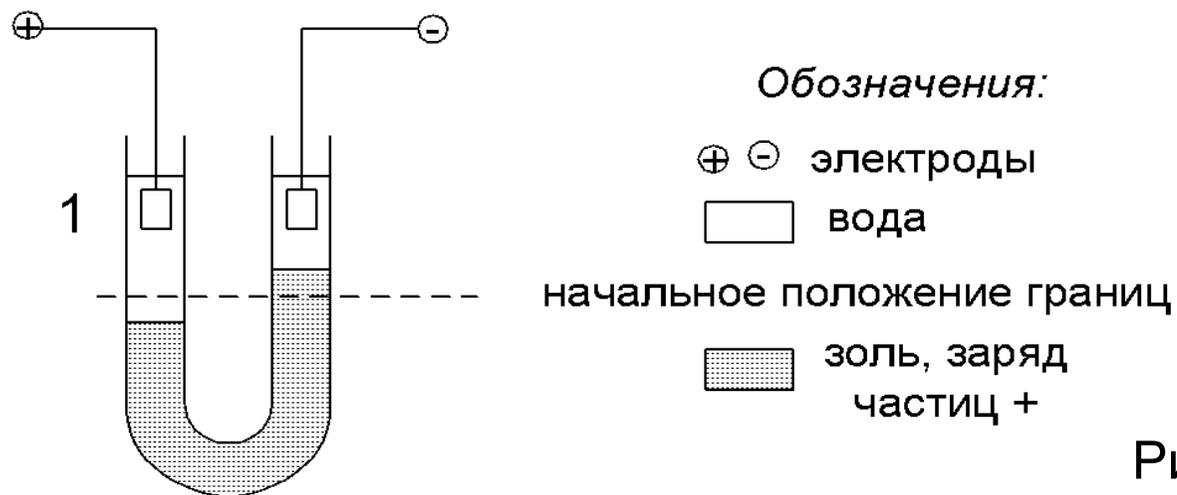
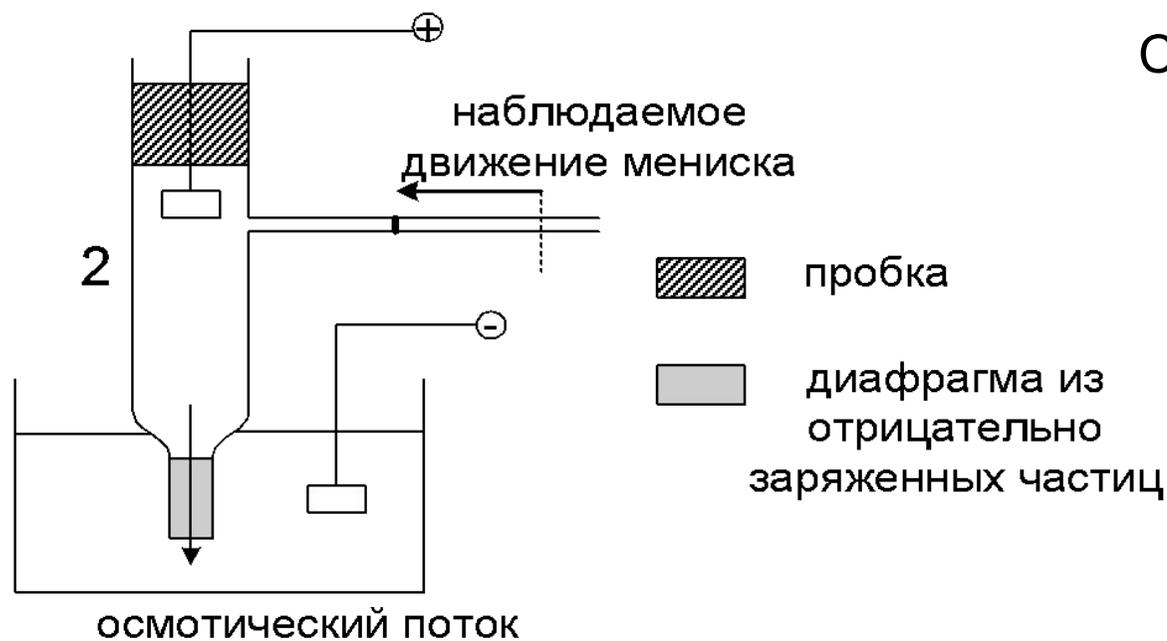


Рис. 9.2

Схема 1 – электрофорез

Схема 2 - электроосмос



Механизм электрофореза

- Не тривиальность явления электрофореза обусловлена тем, что в растворе электролита **заряженные частицы всегда окружены эквивалентным числом противоионов (рис. 9.3, схема 1) так, что вместе они образуют электронейтральные мицеллы, которые и двигаются в поле.**
- Непрерывное **движение мицелл** складывается из двух повторяющихся процессов – деформации мицелл электрическим полем (поляризации) и последующего восстановления первоначального состояния мицелл (релаксации).
- При деформации заряженная частица смещается на некоторое расстояние δ . **Образуется диполь, поле которого E распространяется за пределы ионной атмосферы и действует на свободные ионы раствора**

Механизм фореза

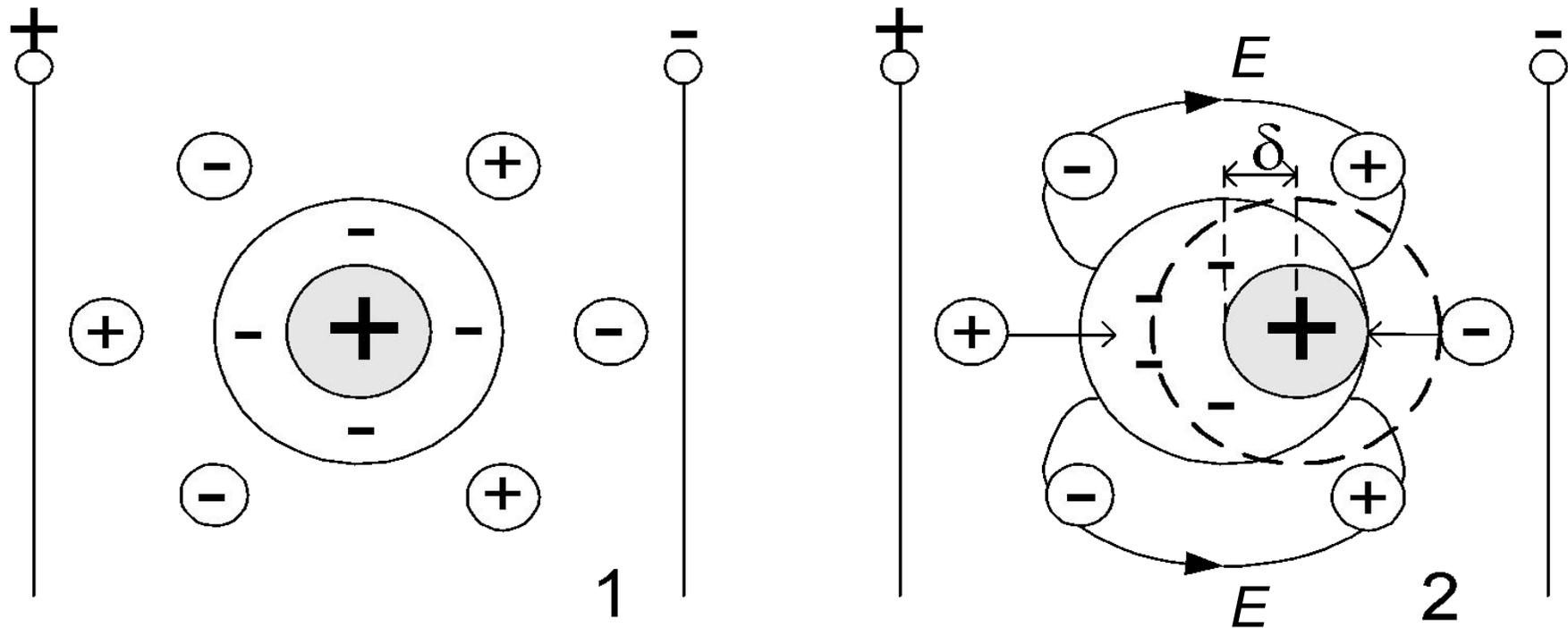


Рис. 9.3 Деформация и релаксация ДЭС при электрофореze. E – силовые линии поля диполя.

- Ионы раствора притягиваются к противоположным по знаку полюсам диполя, достраивая недостающую часть ионной атмосферы на одном конце диполя и нейтрализуя отстающую от частицы часть диффузного слоя на другом конце (рис. 9.3, схема 2).
- В итоге восстанавливается первоначальное симметричное распределение ионов (мицелла), но уже на новом месте. Далее эти процессы повторяются, сливаясь в непрерывное движение.
- В среде, где ионы отсутствуют электрофорез невозможен. Действие поля ограничится только поляризацией мицелл.
- При оседании частиц деформация ДЭС вызвана действием сил трения. Противоионы отстают от частиц, в нижней части сосуда создается избыток заряда одноименного с зарядом частиц, а в верхней – противоположного. Возникает потенциал оседания.

Электроосмос

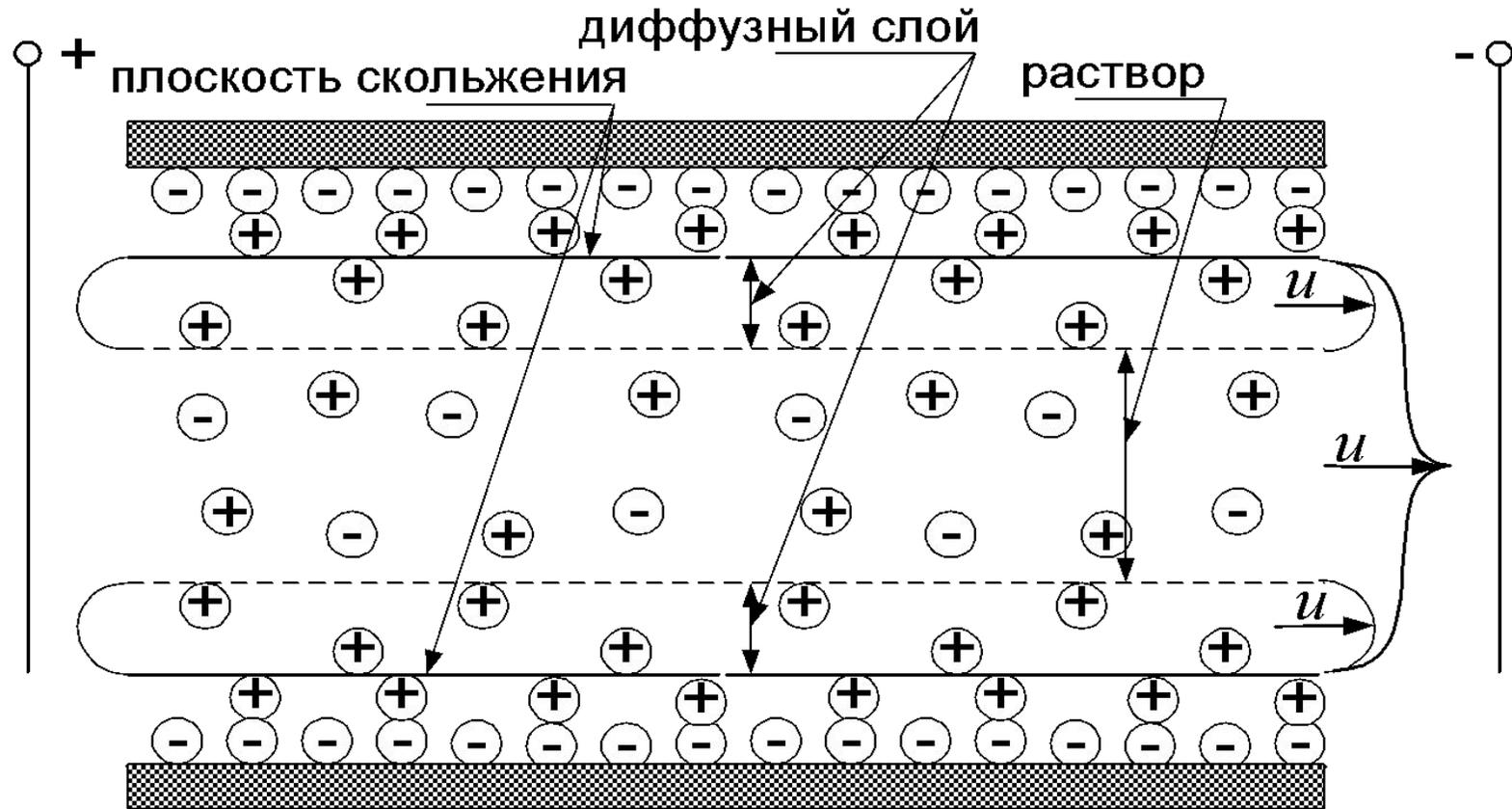


Рис. 9.4 Схема электроосмотического течения в капилляре

- Пористое тело это совокупность параллельных потоку капилляров. Схема рис. 9.4 представляет один из них.
- На внутренних стенках капилляра имеется ДЭС. Подвижная - диффузная часть этого ДЭС образует заряженный цилиндр, которая при действии внешней разности потенциалов двигается к противоположно заряженному электроду, увлекая весь заключенный внутри цилиндра нейтральный раствор электролита.
- Часть ДЭС, уходящая из капилляра под действием поля, вновь восстанавливается на входном конце капилляра из поступающих в него новых порций электролита.
- Таким образом, как и при электрофорезе, непрерывное движение, в данном случае жидкости, обусловлена процессами деформации и релаксации ДЭС. Смещение фаз идет по плоскости скольжения.

Вывод формулы для скорости фореза и осмоса

- На примере электроосмоса. На схеме рис. 9.5 для простоты показан ДЭС конечной толщины δ .

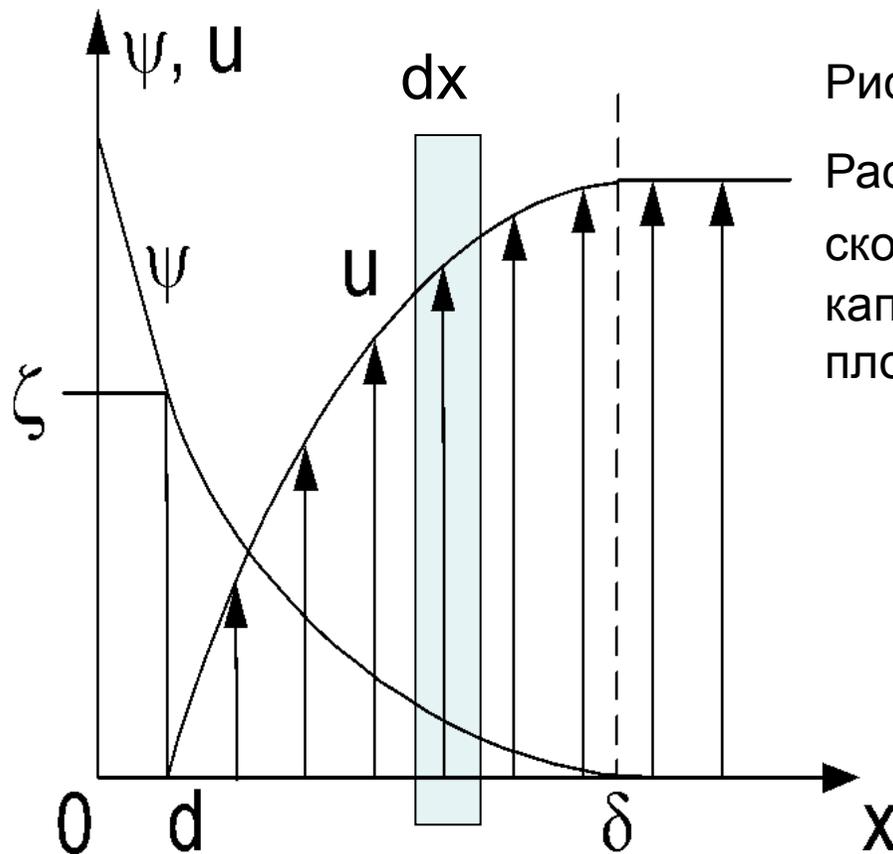


Рис. 9.5

Распределение потенциала Ψ и поля скоростей течения U возле стенки капилляра. ζ - потенциал на плоскости скольжения

- Силы, действующие внутри ДЭС на слой жидкости толщиной dx и площадью большой грани равной единице:

- Электрическая сила $f_e = E\rho dx$, $\rho = -\varepsilon\varepsilon_0(d^2\Psi/dx^2)$

$$f_e = -\varepsilon\varepsilon_0 E(d^2\Psi/dx^2) dx \quad (9.10)$$

E – напряженность электрического поля.

- Сила вязкого трения. Действует на обе боковые грани слоя. Сила трения τ в среде с вязкостью η задается законом внутреннего трения Ньютона

$$\tau = \eta du/dx \quad (9.11)$$

Силы трения на внутренней и внешней стороне слоя направлены в противоположные стороны, т.к. жидкость движется относительно выделенного слоя толщиной dx в противоположных направлениях.

- Результирующая сила трения f_v равна разнице сил трения среды о внешнюю и внутреннюю грани слоя, т.е. равна приращению силы $d\tau = \eta(d^2u/dx^2)dx$ на расстоянии равном толщине слоя dx :

$$f_v = \eta(d^2u/dx^2)dx \quad (9.12)$$

- При стационарном течении $f_e = f_v$

$$- \varepsilon \varepsilon_0 E(d^2\Psi/dx^2) dx = \eta(d^2u/dx^2)dx \quad (9.13)$$

- Первое интегрирование (9.13) в пределах от x до ∞ дает:
 - $\varepsilon \varepsilon_0 E(d\Psi/dx) = \eta(du/dx)$

Второе интегрирование - (после умножения на dx) от $x=d$ где $\Psi=\zeta$ и $u=0$ до $x=\infty$, где $\Psi=0$, а скорость течения имеет наблюдаемую в опыте величину u дает: $\varepsilon\varepsilon_0 E \zeta = \eta u$ или

$$u = (\varepsilon\varepsilon_0 \zeta / \eta) E \quad (9.14)$$

- Эта формула больше подходит для описания электрофореза, т.к. u - линейная скорость движения (м/с), тогда как при электроосмосе измеряется объемная скорость течения (расход) жидкости (м³/с). Вывод формулы полностью относится и к форезу. Разница только в том, что при форезе то же самое распределение скоростей (рис. 9.5) будет иметь место в системе координат, движущихся вместе с частицей. При осмосе система координат неподвижна.

- Объемная скорость электроосмоса $v=us$, где s - площадь поперечного сечения всех капилляров пористой перегородки.
- При электроосмосе измеряется сила электрического тока J , протекающего через перегородку, которая так же пропорциональна площади поперечного сечения ее капилляров s , удельной электропроводности электролита λ , пропитывающего поры, и напряженности поля: $J=s\lambda E$.
- Подставив в (9.14) $u=v/s$ и $E=J/s\lambda$ получим:

$$v = (\epsilon\epsilon_0 \zeta / \eta) J / \lambda \quad (9.15)$$

Повышенная концентрация противоионов возле стенок пор придает электролиту в порах избыточную проводимость λ_s и уменьшает скорость течения кратно коэффициенту поверхностной проводимости

$$\alpha = (\lambda + \lambda_s) / \lambda \quad (9.16)$$

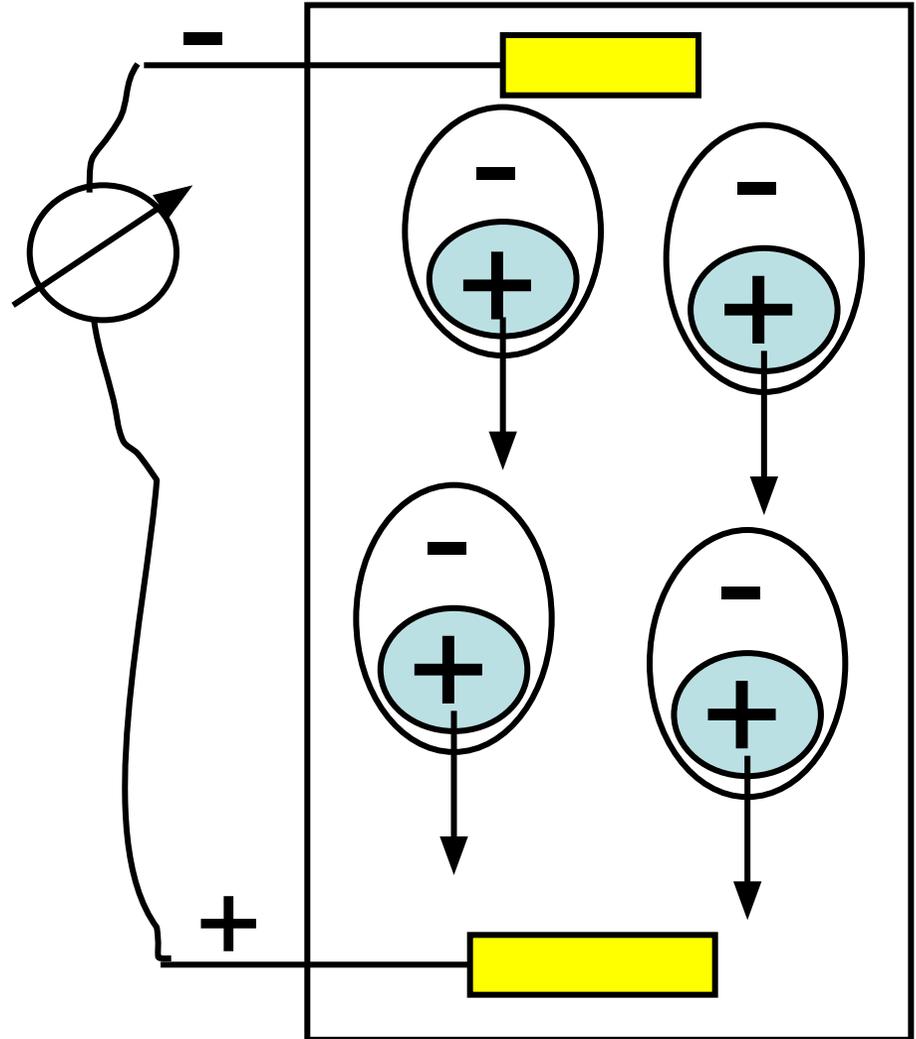
так, что

$$v = (\epsilon\epsilon_0 \zeta / \eta) J / \alpha \lambda \quad (9.17)$$

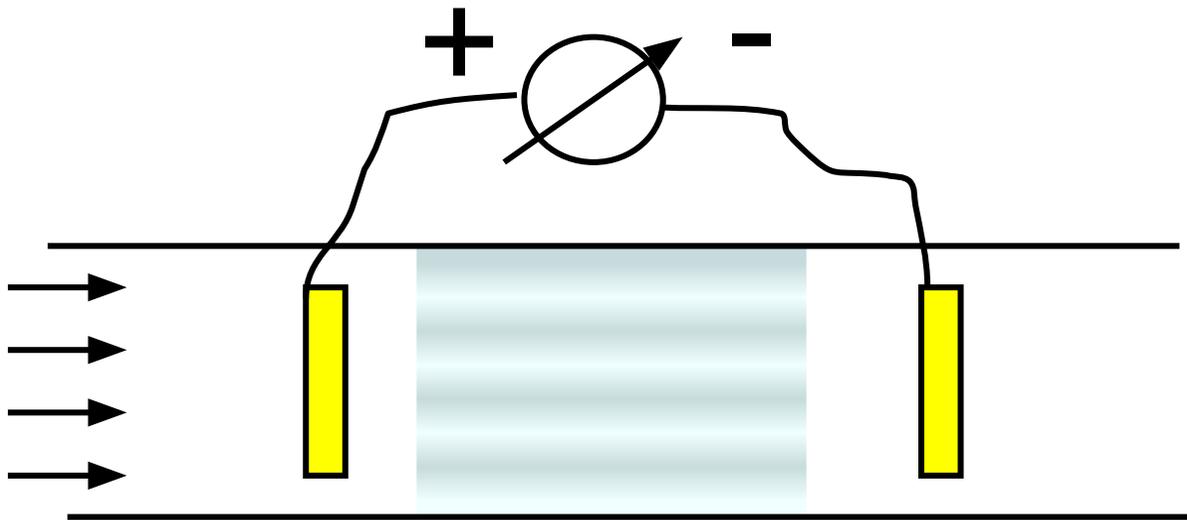
Влияние поверхностной проводимости λ_s особенно велико в тонких порах - радиус которых меньше толщины ДЭС.

- Обратные явления

Потенциал оседания



- Потенциал протекания
- При положительном заряде частиц



Кинетика коагуляции

- Теория ДЛФО формулирует условие быстрой необратимой коагуляции, а кинетику этого процесса описывает теория Смолуховского:
- 1 Важный для кинетики параметр это **радиус захвата частиц R_k** : при расстоянии R между центрами частиц большем чем R_k частицы не взаимодействуют ($U=0$ при $R>R_k$), а при $R \leq R_k$ действует бесконечно большая сила притяжения ($U= - \infty$).
Фактически $R_k=2a$
 - 2 При $R>R_k$ частицы двигаются независимо и могут **встречаться только путем случайных столкновений**.
Число таких столкновений f в единице объема за единицу времени по общими законами молекулярно-кинетической теории $f=8\pi DR_k n^2$, где D - коэффициент диффузии и n - концентрация частиц.

- При $R \leq R_k$, т.е. при столкновении, вступает в действие большая сила притяжения и частицы мгновенно сближаются, необратимо соединяясь в одну более крупную частицу.

- Таким образом, **каждое столкновение уменьшает число частиц на единицу**, поэтому $dn/dt = -f$ или

$$dn/dt = - 8\pi DR_k n^2 \quad (9.16)$$

- Разделяя переменные и интегрируя по n от n_0 до n и по t от 0 до t , получим: $-1/n + 1/n_0 = - 8\pi DR_k t$ или

$$n = n_0 / (1 + t/\Theta) \quad (9.17)$$

$\Theta = 1 / 8\pi DR_k n_0 = 3\eta / 8kTn_0$ характерное время процесса – **время половинной коагуляции** – за время $t = \Theta$ концентрация частиц n уменьшается в два раза по сравнению с ее начальной величиной n_0 .

Составная частица из нескольких слипшихся первичных частиц называется флоккулой

- Формула (9.17) дает общую счетную концентрацию всех флоккул вне зависимости от их размера
- Согласно определению, в формуле (9.17) Θ не зависит от размера частиц (флоккул) и от времени. Это дает основание применять теорию к длительным временам коагуляции.

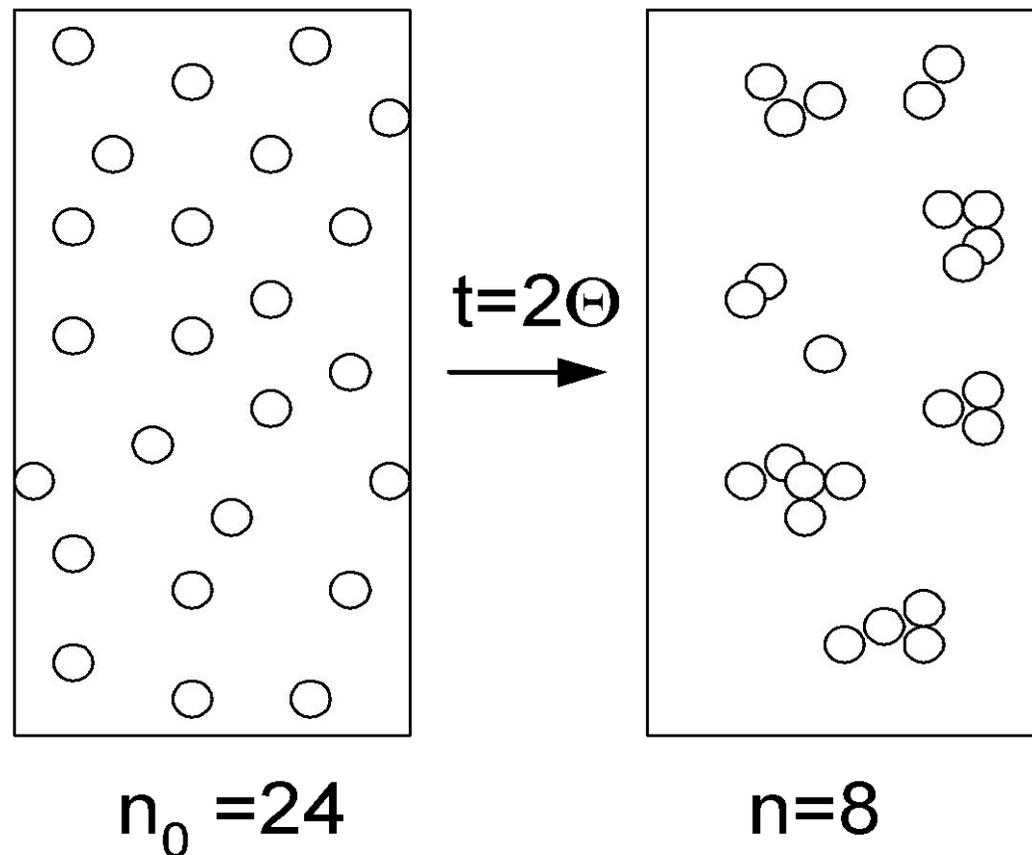


Рис. 9.6

К определению понятия «коагуляция»

Удобной характеристикой текущего состояния коагулирующей системы является среднее число частиц в одной флоккуле

- Среднее число частиц в одной флоккуле $\nu = n_0/n$
- Согласно (9.17)

$$\nu = 1 + t / \Theta \quad (9.18)$$

оно растёт пропорционально времени, что удобно для экспериментальной проверки теории

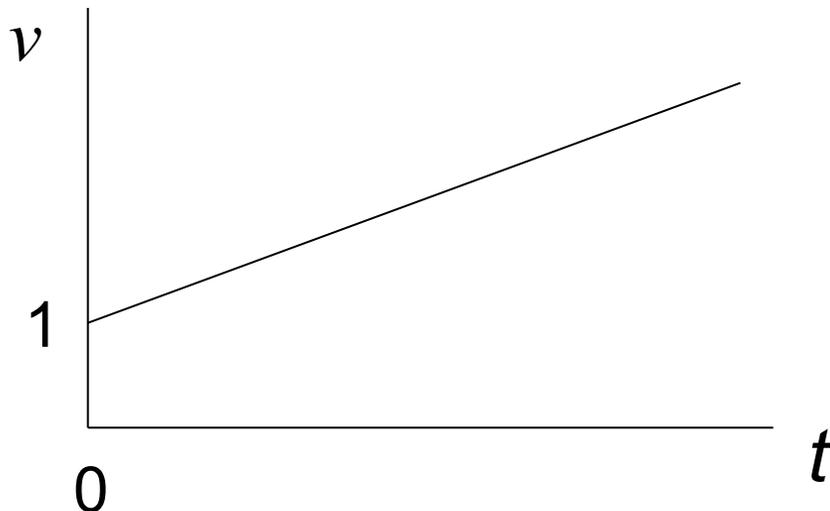


Рис. 9.7

Зависимость среднего числа частиц во флоккуле от времени коагуляции по Смолуховскому

- Теория Смолуховского дает и более детальное описание процесса коагуляции, а именно, зависимость от времени концентрации флокул каждого размера: первичных частиц, двойников, тройников, квартетов и так далее. Практического интереса эти зависимости не представляют, поскольку в теории Смолуховского и ее модификациях геометрический размер флокул не определен и, следовательно, невозможно вычисление каких-либо свойств, представляющих практический интерес или доступных измерению. Однако, теория полезна как основа для ее дальнейшего развития, в частности, на основе **фрактальных свойств флокул коагулята**. Они будут рассмотрены далее в связи с явлением структурирования и с реологическими свойствами дисперсных систем.

Оптические свойства дисперсных систем

- Прохождение света через любую оптическую среду сопровождается его ослаблением (или усилением в активной среде) по закону Бугера

$$I = I_0 \exp(-KL) \quad (10.1)$$

I_0 - интенсивность входящего в вещество света,

I - интенсивность выходящего из вещества света,

L – длина пути света в веществе и K - коэффициент ослабления света (экстинкция).

- Ослабление света обусловлено двумя явлениями: **поглощением и рассеянием света**.
- Поглощение это превращение энергии электромагнитных колебаний в теплоту .
- Рассеяния – изменения направления распространения света так что часть его не попадает на детектор интенсивности проходящего света, что и воспринимается как ослабление проходящего света

Соответственно, коэффициент ослабления K складывается из коэффициента поглощения K_{Π} и коэффициента рассеяния K_p :

$$K = K_{\Pi} + K_p$$

- Поглощение, точнее, спектр поглощения – индивидуальное свойство каждого вещества. На этом основаны спектроскопические способы распознавания веществ..
- Рассеяние – универсальное явление, не связанное с индивидуальными свойствами веществ, а только с их общими физическими свойствами - показателем преломления света и неоднородностью оптической среды по этому показателю.

Иначе говоря, **рассеяние - исключительное свойство дисперсных систем.**

- Электрическое поле световой волны индуцирует в частицах дипольный момент, который осциллирует с частотой падающей на частицу световой волны и потому излучает электромагнитное поле той же длины волны λ , что и падающий свет, т.е. рассеивает его по разным направлениям, ослабляя тем самым поток световой энергии в прямом направлении.
- При падении на частицу поляризованного света ось осцилляции диполя параллельна направлению поляризации света, рассеянный свет так же полностью поляризован, а пространственное распределение интенсивности j рассеяния описывается законом $j \sim \sin^2 \alpha$ или графически – диаграммой рассеяния рис. 10.1

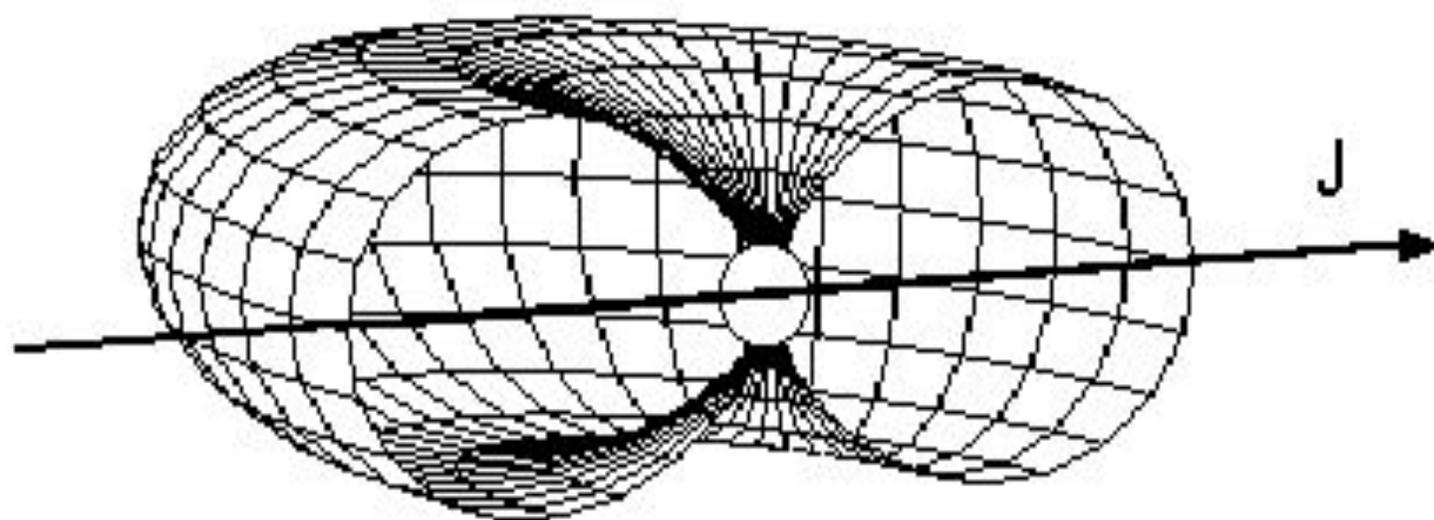


Рис. 10.1

Диаграмма рассеяния поляризованного света частицей (сфера в центре). J - направление падающего луча света, поляризованного в вертикальной плоскости. Передняя часть диаграммы отсечена

- Диаграммы рассеяния естественного света получается суперпозицией (суммой) множества диаграмм, получаемых вращением диаграммы типа 10.1 вокруг оси распространения луча света. При этом рассеянный свет будет полностью поляризован только в перпендикулярном к лучу направлении.
- Суммарная интенсивность света, рассеиваемого всеми n частицами в единице объема дисперсной системы по всем направлениям и является коэффициентом рассеяния K_p .
- Для частиц малого по сравнению с длиной волны размера поле световой волны является практически однородным. В этом случае коэффициент рассеяния вычисляется по формуле Релея:

$$K_p = (24\pi^3 n v^2 / \lambda^4) [(n_1^2 - n_2^2) / (n_1^2 + 2 n_2^2)]^2 \quad (10.2)$$

- Здесь n_1 и n_2 показатели преломления дисперсной фазы и среды, соответственно.
- Визуально рассеяние света можно наблюдать в виде светящегося конуса – визуализации луча света в кювете с коллоидным раствором (рис. 10.3)

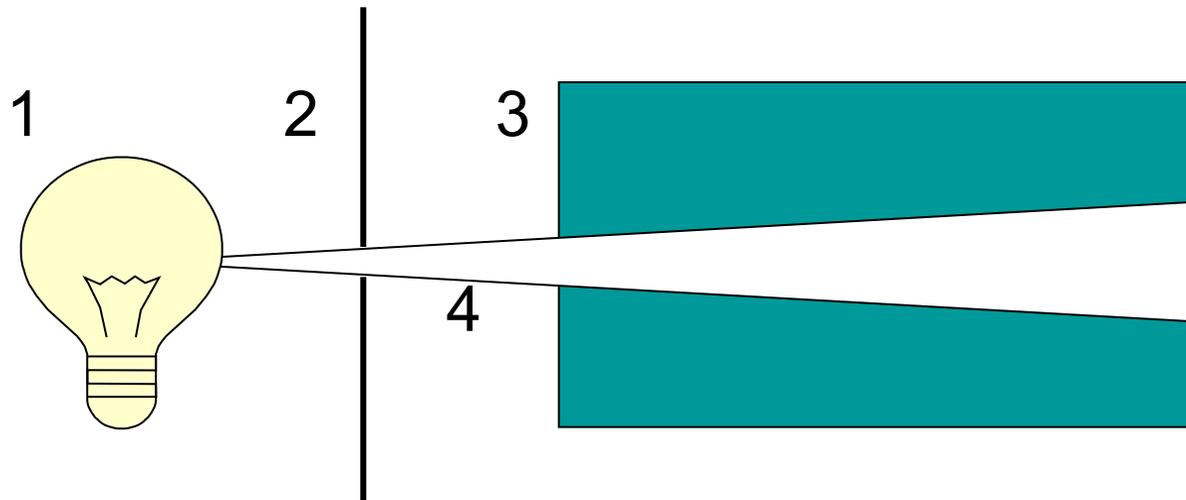


Рис. 10.3 Конус Тиндалля

Структура и структурирование дисперсных систем

- Структура – характеристика взаимного расположения частиц.
- **Структурирование – фиксация взаимного расположения частиц дисперсной системы**
- Структурированные и не структурированные системы. В структурированных системах взаимное положение частиц зафиксировано, включая их ориентацию в пространстве. В не структурированных - координаты и ориентация частиц независимы.
- **Основные факторы, определяющие статическое структурное состояние – концентрация и взаимодействие частиц.** При постоянстве этих факторов структурное состояние зависит от внешних воздействий – интенсивности гидродинамических сил, электрических и магнитных полей.
Динамическое структурное состояние системы в зависимости от этих факторов описывается уравнением структурного состояния.
- Агрегативно устойчивые разбавленные системы не структурированы (рис. 11.1-1)
- Нарушение агрегативной устойчивости ведет к коагуляционному структурированию (11.1-2)

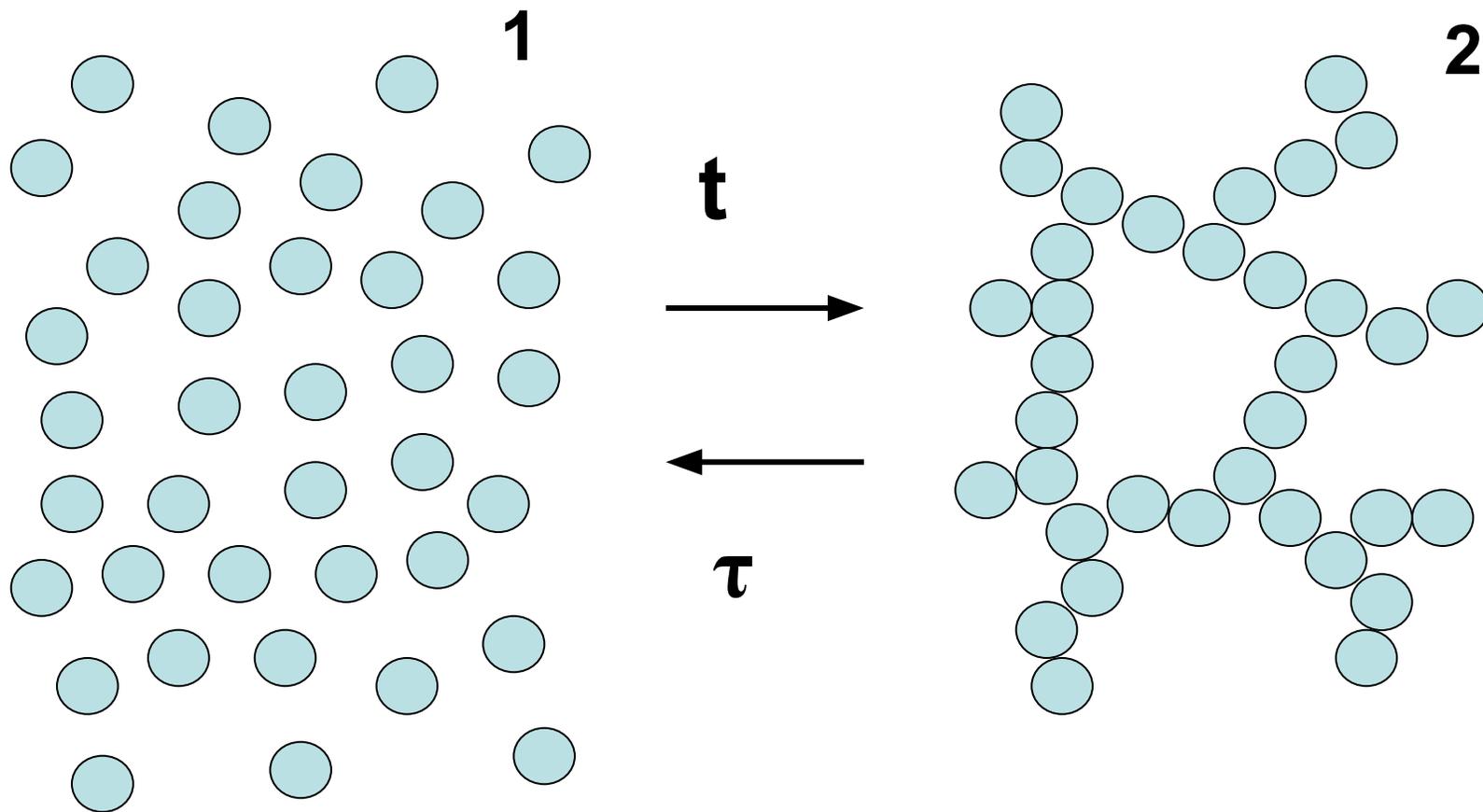
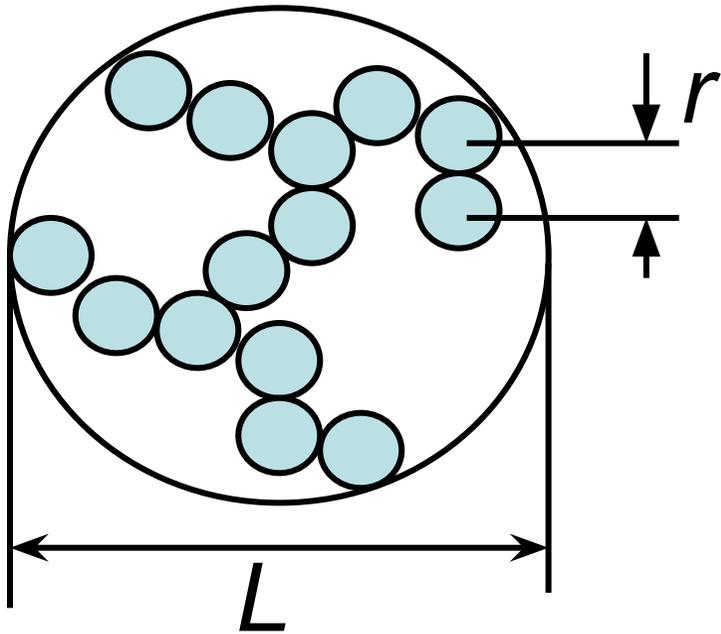


Рис. 11.1 Не структурированная 1 и коагуляционно структурированная 2 система

- Наиболее распространено коагуляционное структурирование, обычно при обратимой безбарьерной коагуляции ($\Delta U \gg kT$, $U_{\min} > kT$). Результатом является образование рыхлой сетки из взаимосвязанных частиц (рис. 11.2-2)
- **Тиксотропия** (рис. 11.1-1 11.1-2) – обратимое разрушение структуры при механических воздействиях и ее восстановление в покое.
- При течении системы происходит частичное разрушение структуры. Количественное описание структуры в потоке требует введения количественной меры структурного состояния.
- **Синерезис** – самопроизвольное сжатие рыхлой сетки. Число контактов увеличивается, сетка становится более плотной, жидкая фаза выдавливается и выделяется как отдельная фаза.
- **Коагуляционно-кристаллизационная структура** - при необратимой коагуляции ($\Delta U = 0$). Между частицами возникает фазовый контакт, возможно сращивание частиц в зоне контакта. Образуется более прочная, но хрупкая сетка – утрачивается тиксотропность.
- Количественное описание коагуляционного структурирования основано на фрактальных свойствах флокул коагулянта (рис. 11.2).

Фрактальная размерность

Рис. 11.2. Флокула



$$v = (L / r)^{\phi}$$

$$v = 1 + t/t^*$$

$$t^* = 3\eta / 8kTn_H$$

- Фрактальная размерность (рис. 11.2) – показатель степени ϕ , определяющий зависимость размера флокулы L от числа частиц v во флокуле и размера частиц r (в общем случае от расстояния между соседними связанными частицами, см. *потенциальные кривые взаимодействия*)
- При постоянстве размера флокулы и размера частиц число частиц в ней тем больше, чем больше фрактальная размерность (рис. 11.3). Соответственно, чем больше фрактальность, тем больше плотность флокулы.

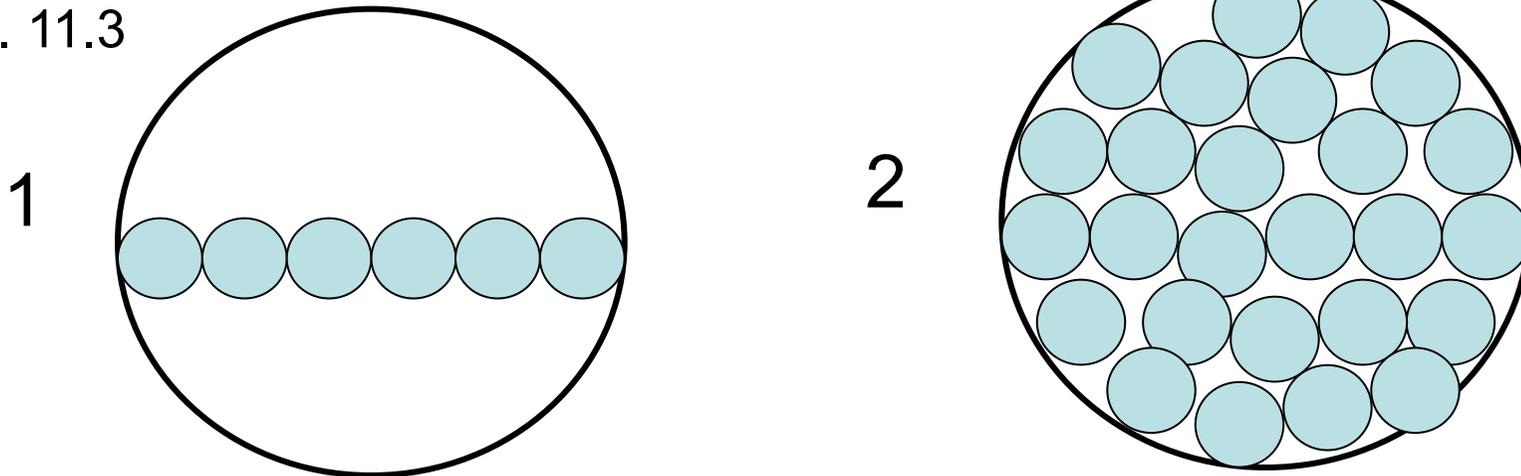
- Минимально возможное число связанных частиц во флоккуле реализуется, если они расположены цепочкой по диаметру флоккулы (рис. 11-1)
- Тогда $v = L / r = (L / r)^1$, т.е. $\phi=1$
- Максимальное число частиц (рис. 11-2) во флоккуле равно частному от деления объема флоккулы L^3 на объем одной частицы r^3
- Тогда $v = L^3 / r^3 = (L / r)^3$, т.е. $\phi=3$

- **В общем случае**

$$v = (L / r)^\phi \quad (11.1)$$

- **в трехмерном пространстве ϕ принимает значения от 1 до 3, включая дробные числа**, что соответствует промежуточной степени заполнения объема флоккулы частицами (рис.11.2). На плоскости значения ϕ находятся в интервале от 1 до 2.

Рис. 11.3



Коагуляционное структурирование

- В процессе коагуляции среднее число частиц в одной флокуле растет согласно уравнению кинетики коагуляции

$$v = 1 + t/t^* \quad t^* = 3\eta/8kTn_0$$

- Соответственно этому **растет размер флокул** $L = r v^{1/\phi}$ **и доля объема** ϕ_e , **занимаемая ими во взвеси: $\phi_e = n L^3$** . Подставляя сюда $L^3 = r^3 v^{3/\phi}$ и выражая текущее число флокул $n = n_0/v$ в единице объема через начальную счетную концентрацию частиц n_0 , получим:

$$\phi_e = n L^3 = \phi v^{(3-\phi)/\phi} \quad (11.2)$$

где $\phi = n_0 v$ - объемная доля твердой фазы во взвеси, $v = r^3$ - объем одной частицы.

- Таким образом, **доля пространства ϕ_e , занимаемого флокулами непрерывно увеличивается в процессе коагуляции**. При **заполнении всего пространства флокулами, т.е. при $\phi_e = 1$ наступает структурирование**. Величина $v = 1 + t/t^*$ имеет смысл безразмерного **времени от начала коагуляции**. Структурирование **наступает при критическом значении размера флокул $v_c = (1/\phi)^{\phi/(3-\phi)}$ и соответствующего размерного времени $t_c = (v-1)t^*$** .

- Чем крупнее флокулы тем меньше их плотность**: объемная доля твердой фазы убывает в них по закону

$$\phi_i = v^{(\phi-3)/\phi} \quad (11.3)$$

- Он следует из формулы (11.2) и условия постоянства концентрации 219 твердой фазы при коагуляции $\phi = \phi_e \phi_i$.

Крупные флоккулы более рыхлые, чем мелкие и потому менее прочные. В потоке они обратимо разрушаются на флоккулы меньшего размера под действием напряжения τ , возникающего во флоккулах при их обтекании вязкой средой. Соответственно уменьшается объемная доля флоккул ϕ_e во взвеси :

$$\phi_e = (\tau_s / \tau)^{(3-\phi)/2},$$

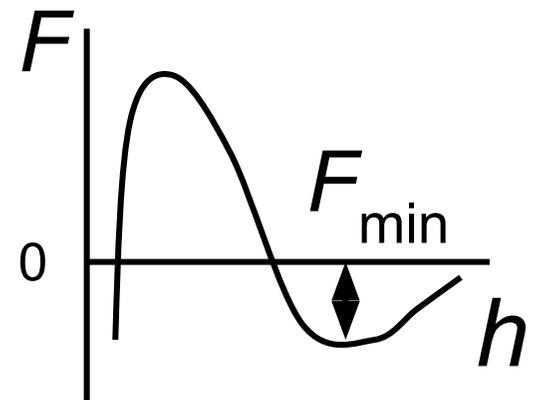
где $\tau_s = \tau_m \phi^{2/(3-\phi)}$ прочность коагуляционной структуры,

$\tau_m = 3F_c / r^2$ – удельная (на 1 м²) прочность связи двух частиц

$F_c = -F_{\min}$ минимум силовой функции
взаимодействия частиц

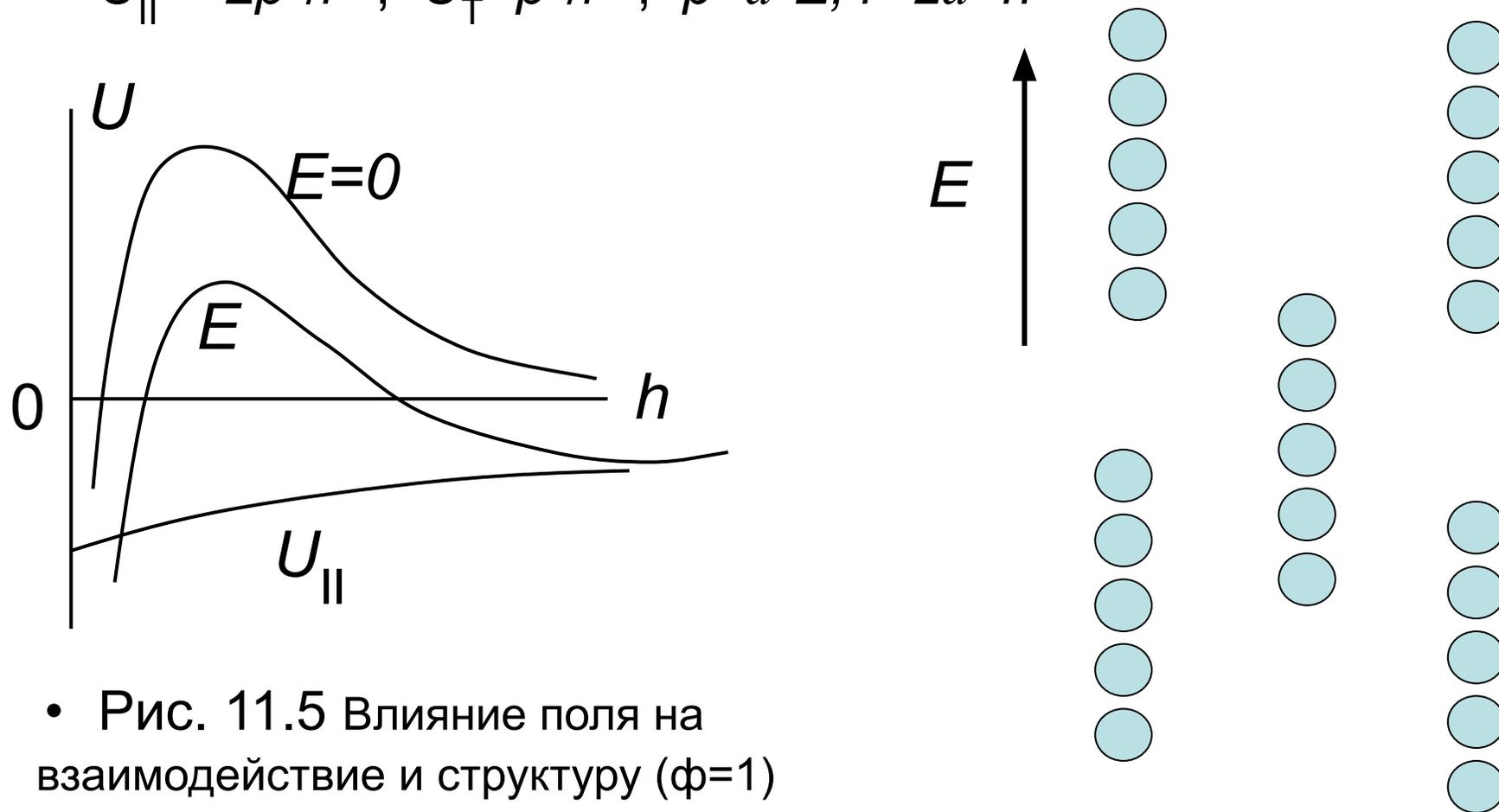
Рис. 11.4

Силовая функция взаимодействия частиц



- **Структурирование в поле** обусловлено дипольным взаимодействием частиц $U_{||}$ и U_{\perp} . Оно обратимо: при выключении поля структура распадается. Взаимодействие и структура анизотропны:

- $U_{||} = -2p^2/r^3$, $U_{\perp} = p^2/r^3$, $p = a^3 E$, $r = 2a + h$



- Рис. 11.5 Влияние поля на взаимодействие и структуру ($\phi=1$)

Цепочечная структура - простейший случай структурирования

- Структурирование устойчивых систем за счет ограниченности объема ($\phi \geq 0.52$)
- В условиях отсутствия свободного пространства частицы за счет взаимного отталкивания располагаются в узлах правильной решетки, образуя периодическую коллоидную структуру (ПКС)

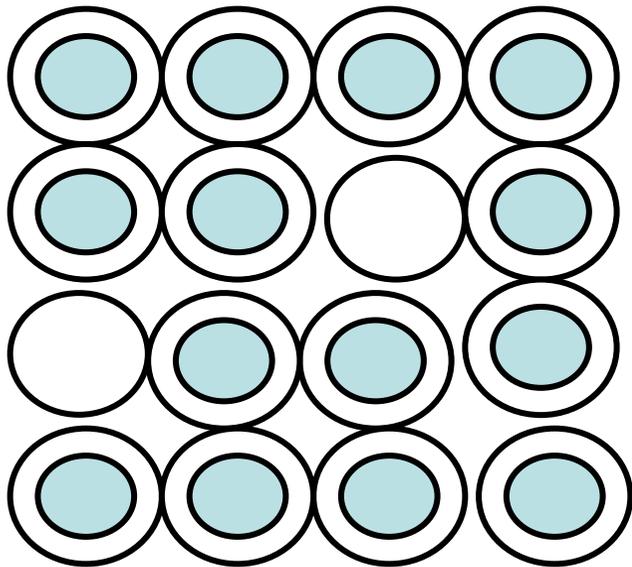


Рис. 11.6 ПКС. Структурирование за счет ограниченности объема (стесненности частиц), пунктир – вакантные узлы

- Прочность (энергия ΔU) фиксации частиц за счет отталкивания (на примере потенциальных кривых взаимодействия трех частиц)

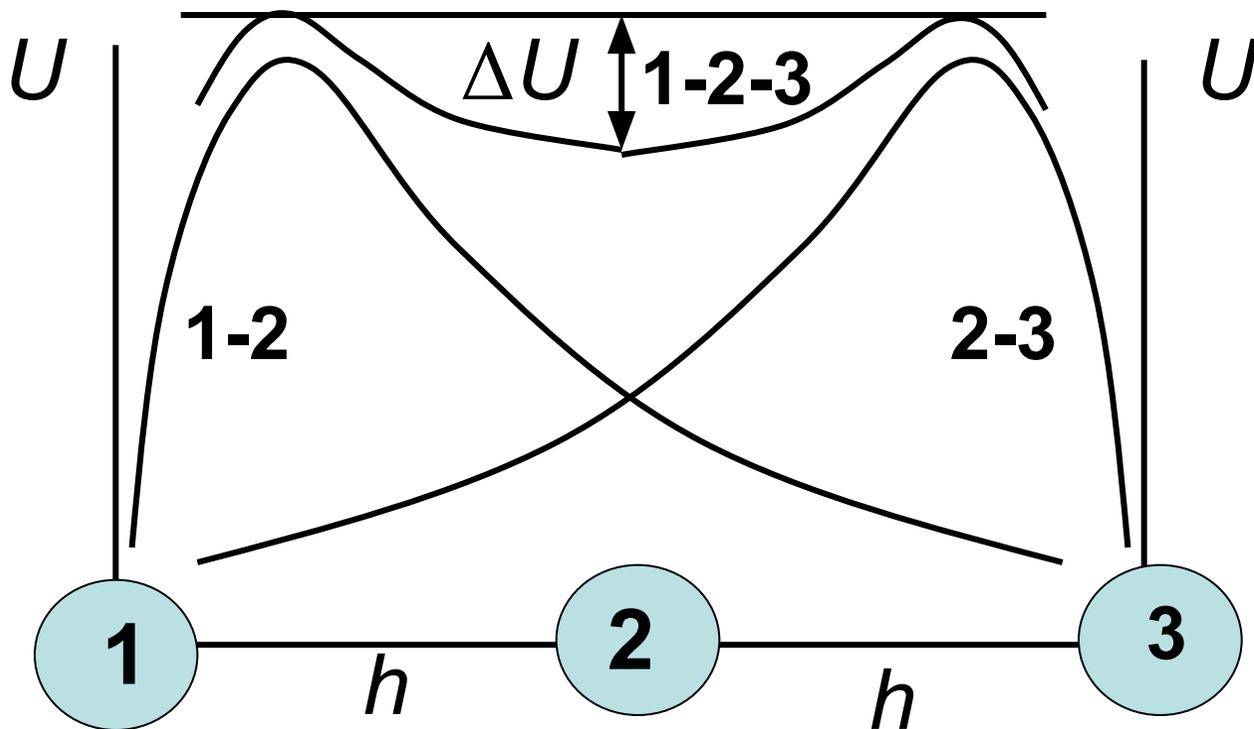


Рис. 11.7 Энергия частицы 2 в поле соседних частиц 1 и 3.
 ΔU - потенциальный барьер

Реология

Наука о деформационных свойствах материалов

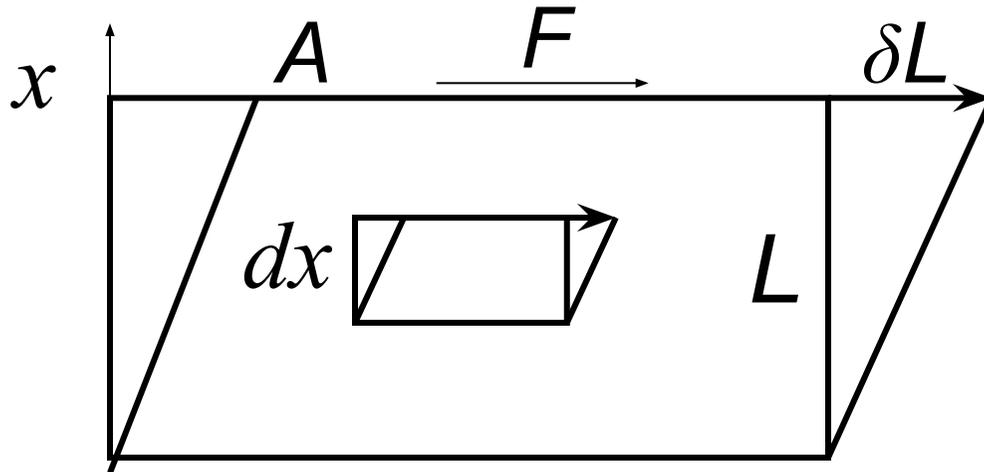


Рис. 12.1.

Схема деформации сдвига

Напряжение сдвига $\tau = F / A$, деформация сдвига $\gamma = \delta L / L$.

Закон Гука:

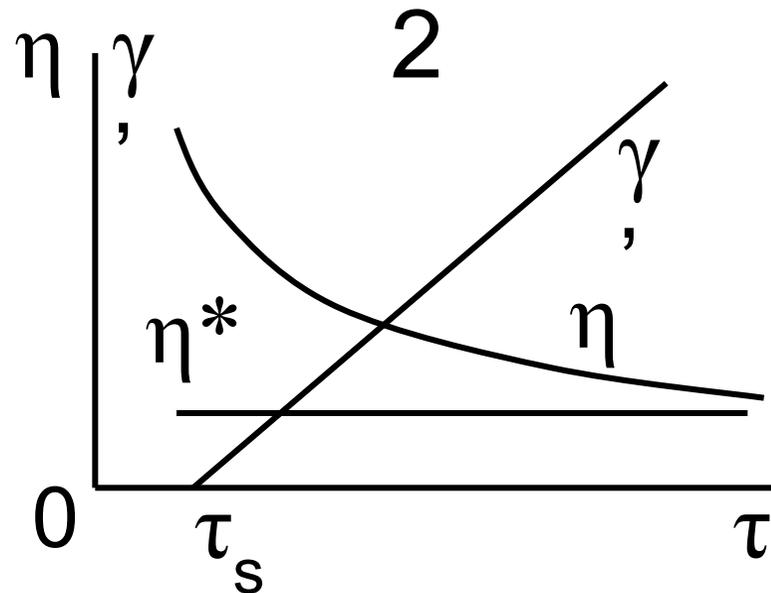
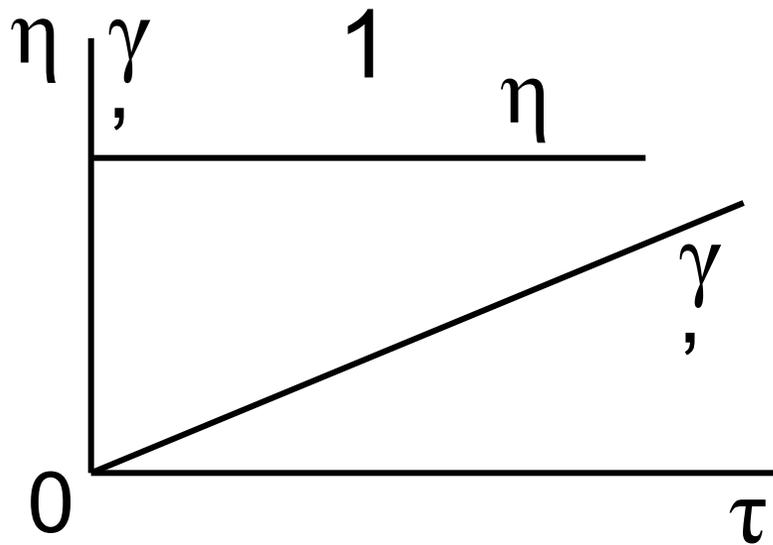
$$\tau = G\gamma, \quad G - \text{модуль упругости} \quad (12.1)$$

$$\text{Скорость деформации } \gamma' = d\gamma / dt = \delta L / L t = u / L = du / dx$$

Закон внутреннего трения Ньютона:

$$\tau = \eta \gamma', \quad \eta - \text{вязкость жидкости} \quad (12.2)$$

- Ньютоновская жидкость $\eta = \text{const}$ (12.2-1)
- Неньютоновская $\eta = f(\tau)$ (12.2-2)



- Рис. 12.2. Реологические кривые ньютоновской 1 и неньютоновской 2 (пластичной) жидкостей

Пластичность

- ПЛАСТИЧНОСТЬ – способность к неограниченным по величине деформациям без разрушения материала.
В этом сходство с ждкостями.
- Кривая течения типа 12.2-2 графическое выражения свойства ПЛАСТИЧНОСТИ
- Аналитическое – уравнением Шведова-Бингама:
- $\tau = \tau_s + \eta^* \gamma'$ (12.3)
- τ_s – предельное напряжение сдвига
- η^* - пластическая вязкость
- Вязкость пластичной системы – функция τ :
- $\eta = \tau / \gamma' = (\eta^* + \tau_s / \gamma') = \eta^* [\tau / (\tau - \tau_s)]$

- Принадлежность к тому или иному типу определяется структурой системы

- **Ньютоновские – неструктурированные**

- Вязкость ньютоновской жидкости описывается формулой Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\phi), \quad \alpha = 2,5, \quad \phi < 0,1 \quad (12.4)$$

При произвольной концентрации, включая $\phi = 1$ применима формула Бринкмена:

$$\eta = \eta_0 / (1 - \phi)^\alpha \quad (12.5)$$

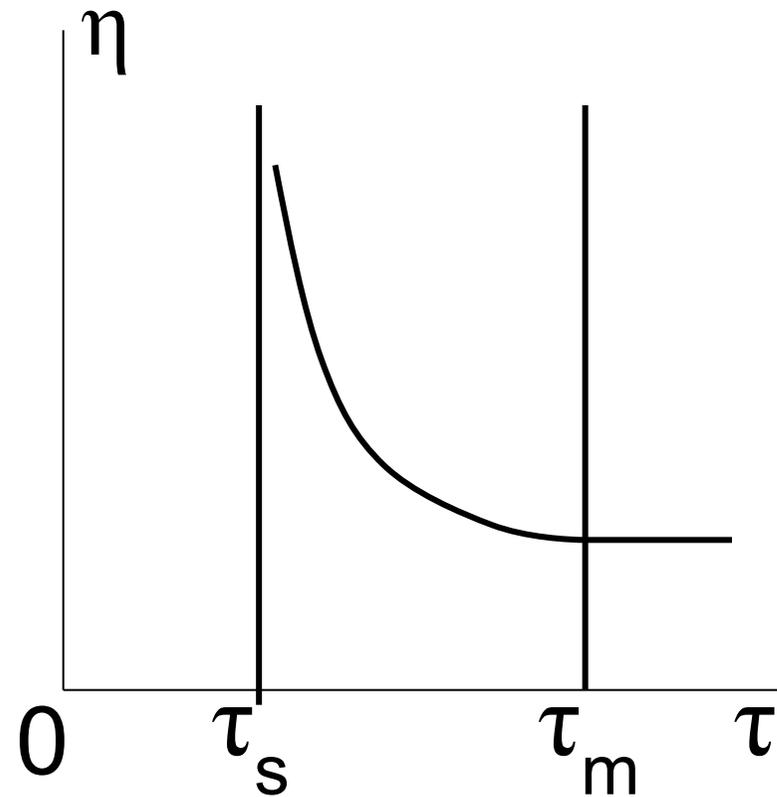
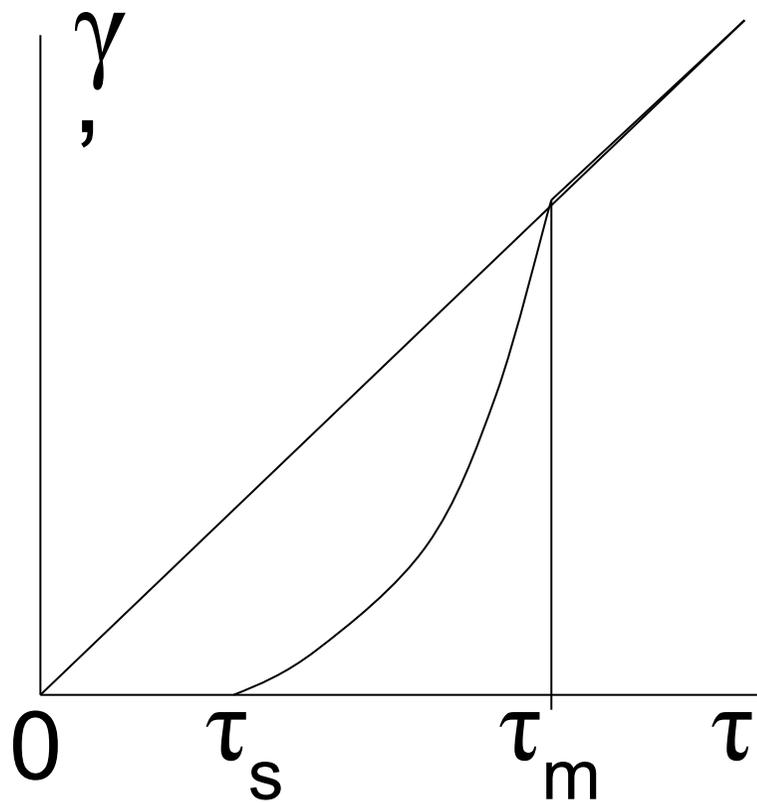
- **Неньтоновские системы – структурированы.** Их вязкость зависит от напряжения сдвига.



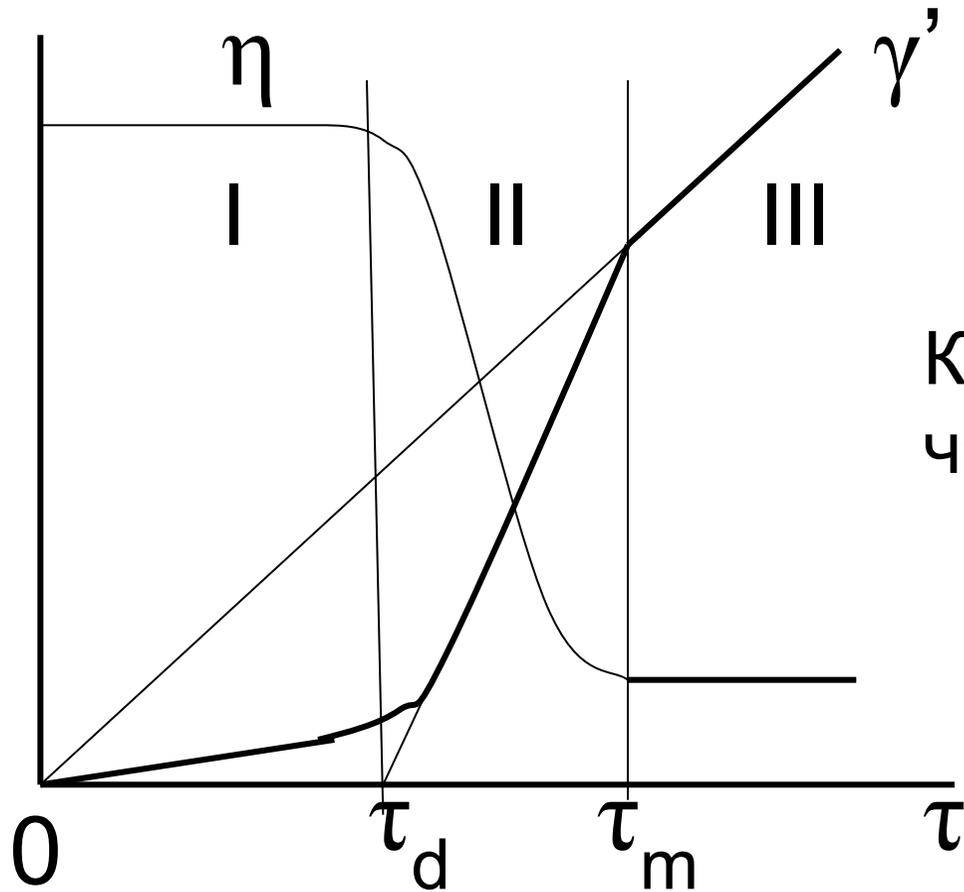
Реология тиксотропных систем

- Применение формул Эйнштейна-Бринкмена к флокулированным системам
- $\eta = \eta_0 / (1 - \phi_e)^\alpha$ (12.6)
- $\phi_e = 1$ при $\tau < \tau_s$
- $\phi_e = (\tau_s / \tau)^{(3-\phi)/2}$ при $\tau_m > \tau > \tau_s$
- $\phi_e = \phi$ при $\tau > \tau_m$
- $\tau = \eta \dot{\gamma}'$
- При цепочечной структуре ($\phi=1$) и $\tau_s/\tau \ll 1$ система уравнений (12.6) переходит в формулу (12.4)

- Рис. 12.3. Реологические кривые течения $\dot{\gamma}$ и вязкости η согласно (12.6):



- Рис. 12.4. Полные реологические кривые (ПРК)



Кривые 12.2 и 12.3 – частные случаи ПРК

Реология ПКС

Течение ПКС (слайд 222) без увеличения объема системы (дилатации) возможно при наличии вакантных узлов. Смещение слоя частиц на один период решетки происходит путем поочередного перемещения всех частиц слоя на вакантное место решетки. Вакансия движется во встречном направлении

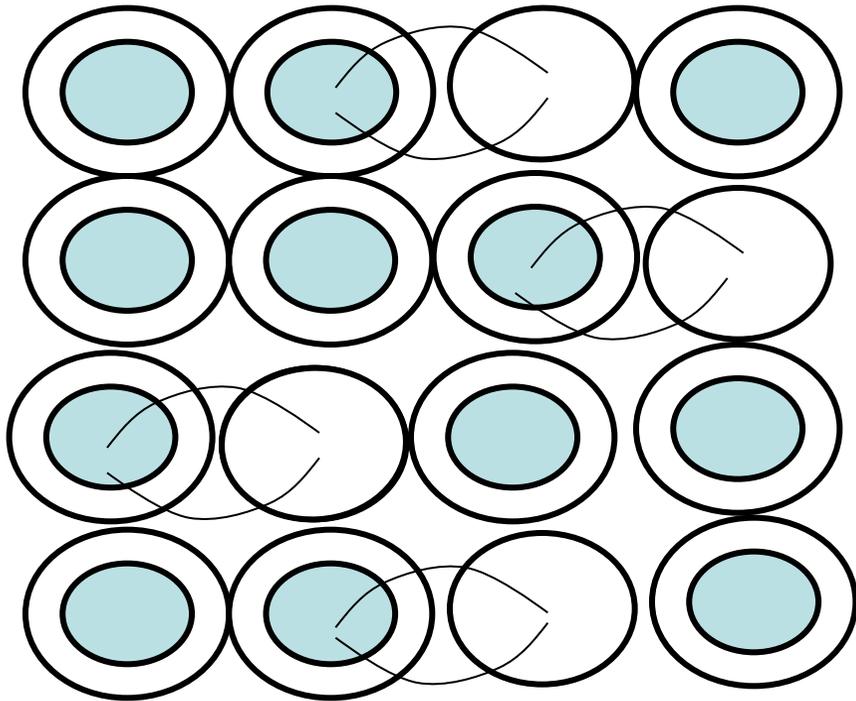


Рис. 12.5.

- Реологическое уравнение течения ПКС при малых напряжениях (график на рис. 12.6):

- $$\dot{\gamma} = (c/n) \tau / \eta_e (1 + t_r \tau / \eta_e)^{-1}$$

- n – концентрация частиц, c – концентрация вакантных узлов
- $\eta_e = nk_B T / f$ – константа модели Френкеля-Эйринга (вязкость системы при малом напряжении сдвига и отсутствии вакансий), f – частота тепловых колебаний частиц в узлах решетки t_r – время релаксации вакансий

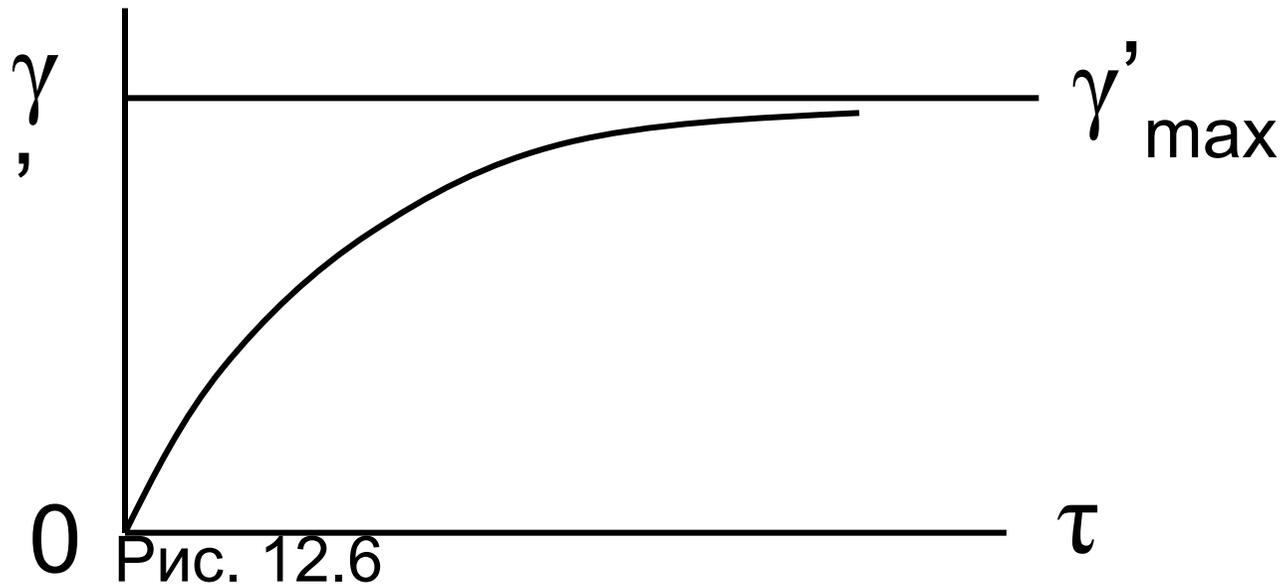


Рис. 12.6

Реодинамика – гидродинамика неньютоновых жидкостей

- Течение в трубе ньютоновской жидкости. u - линейная (м/с), v - объемная скорость течения (м³/с), P - давление (Па).

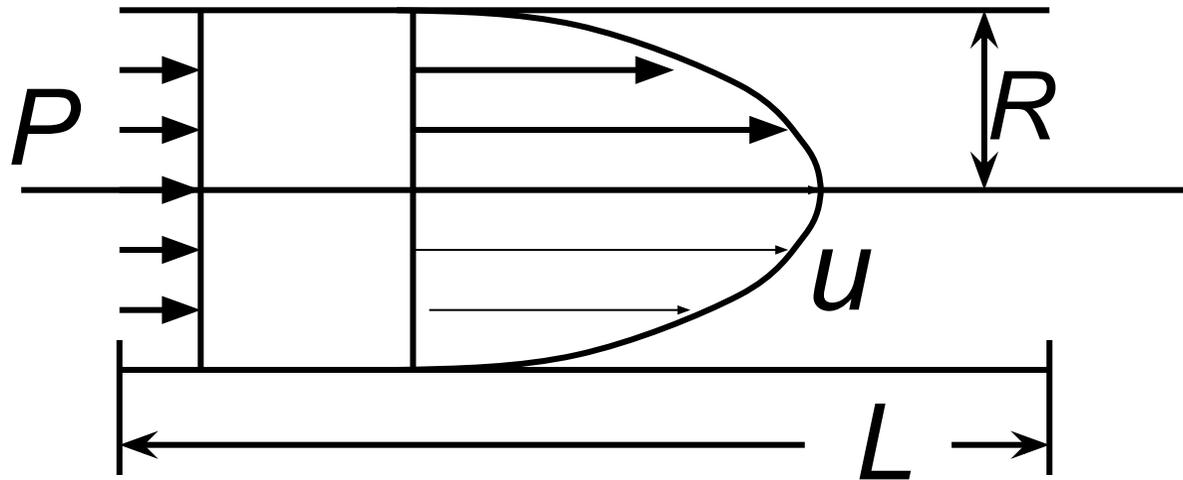


Рис. 18.7

Формула Пуазейля:

$$v = \pi R^4 P / 8\eta L$$

- Течение в трубе пластичной жидкости

$$\tau = \tau_s + \eta^* \gamma'$$

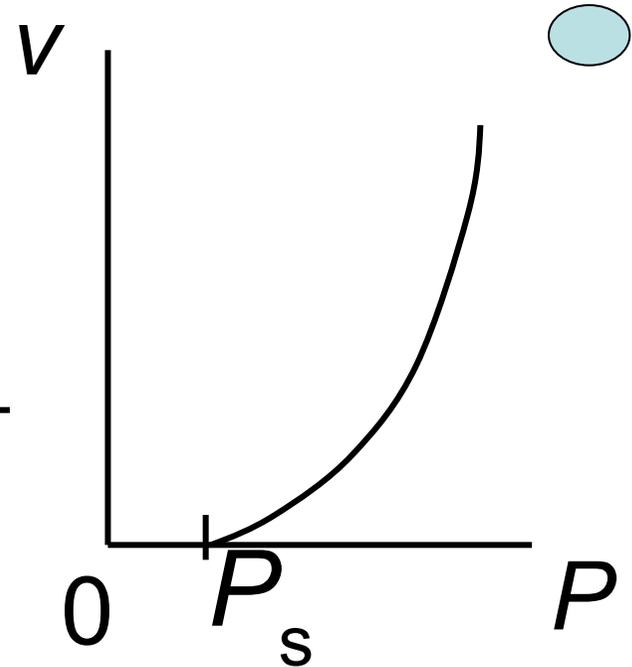
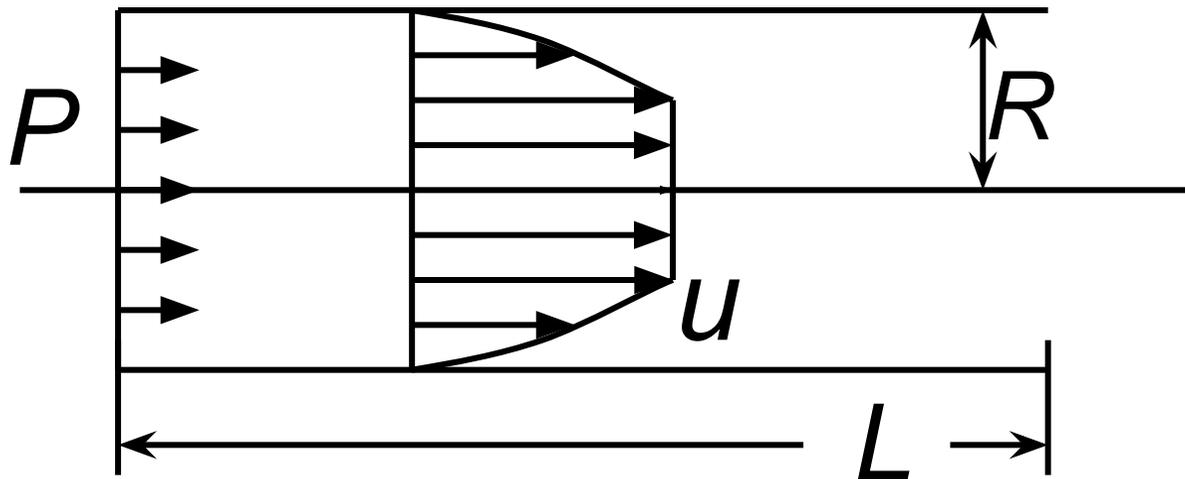


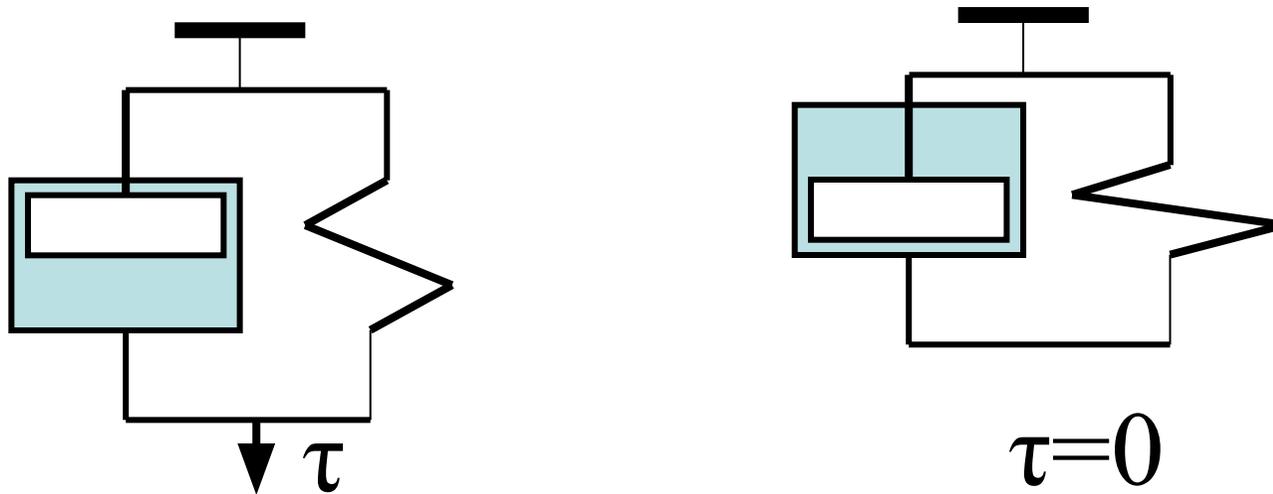
Рис. 18.8 Расход V , как функция давления P

- $v = (\pi R^4 P / 8\eta^* L)(1 - 8q/3 + 16q^4/3)$

$$q = \tau_s L / PR; P_s = 2\tau_s L / R. \quad v > 0 \text{ если } q < 0,5;$$

Вязкоупругость.

- Вязкоупругое твердое тело



- Рис. 12.9

- Аддитивны напряжения

$\tau = G\gamma + \eta\gamma'$, Релаксация деформации при $\tau=0$:

- $G\gamma = -\eta d\gamma/dt$, $d\gamma/\gamma = -(G/\eta)dt$, $\gamma = \gamma_0 e^{-t/t^*}$

- $t^* = \eta/G$ – время релаксации деформации

- Вязкоупругая жидкость

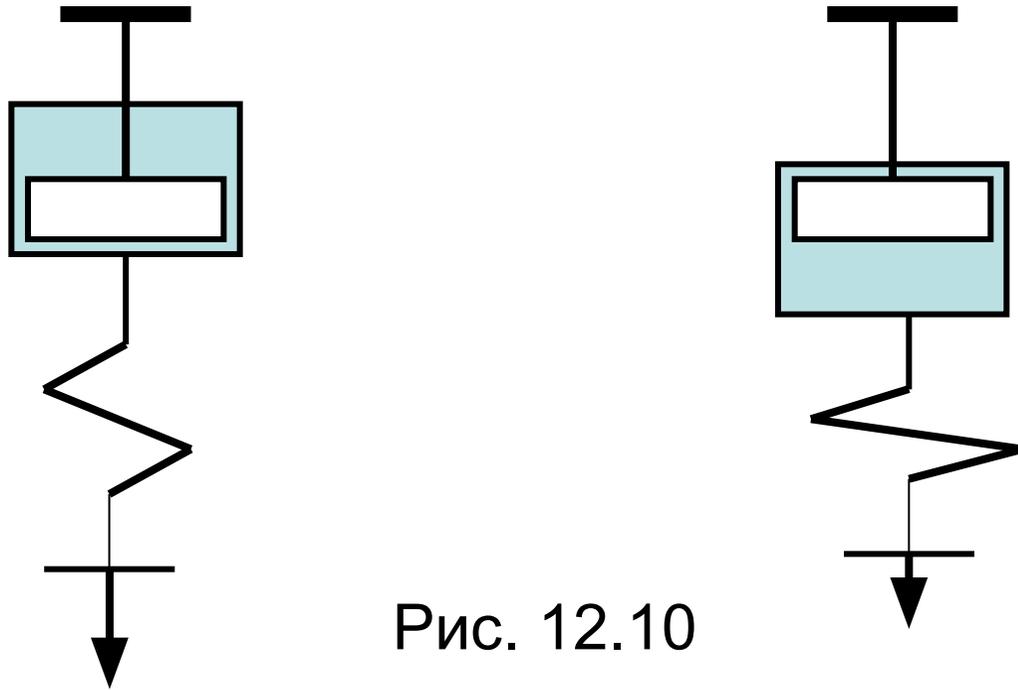


Рис. 12.10

Аддитивны деформации : $\gamma = \gamma_G + \gamma_N$

Релаксация напряжений при $\gamma = \text{const}$ после быстрой деформации

- $d\gamma_G = -(G\gamma_G/\eta)dt$, $\gamma_G = \gamma_{G0} e^{-t/t^*}$, $\tau = \tau_0 e^{-t/t^*}$
 $t^* = \eta/G$ – **время релаксации напряжений**

Дисперсные системы

Суспензии

- Проблема – обеспечение однородности при минимальной концентрации
- Диагностика:

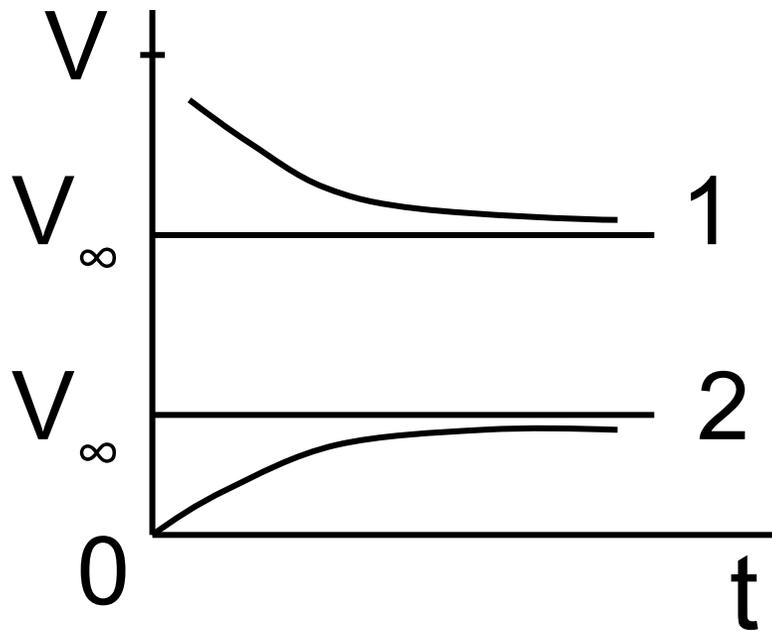


Рис. 13.1

Кинетика оседания и предельные объемы структурированной 1 и не структурированной 2 суспензий

- Загустители – структурообразователи
- Полидисперсность. $U_{\min} \sim (a_1 a_2)^{1/2}$

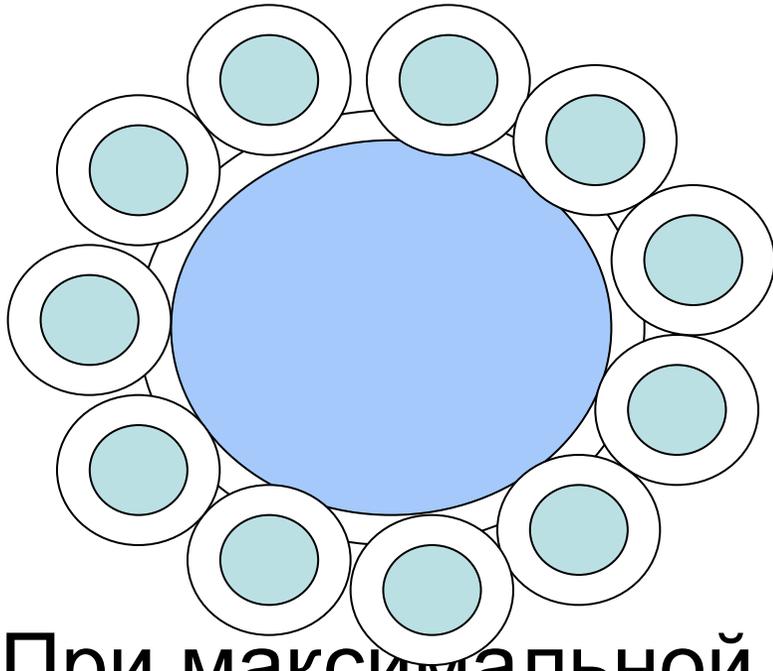


Рис. 13.2

Мелкая фракция –
стабилизатор
крупной фракции

- При максимальной концентрации – ПКС
- Ограниченное время текучести ПКС

Эмульсии

- Грубодисперсные системы типа Ж1/Ж2 (вода и масло)
 1. Разбавленные, $\phi < 1\%$
 2. Концентрированные, $\phi = 1-75\%$
 3. Высококонтрированные – структурированы, ячеистые, $\phi = 75-99\%$

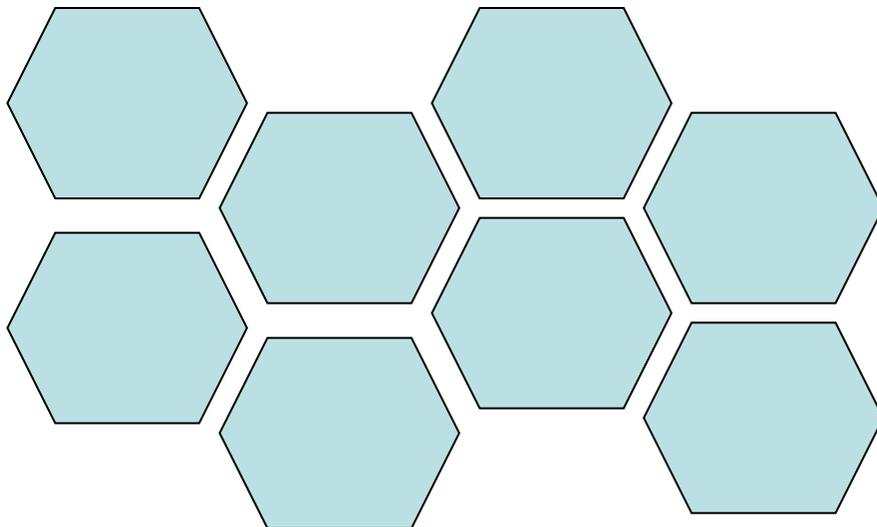


Рис. 13.3
Высококонтрированная эмульсия

- 1 могут существовать без стабилизатора, во 2 и 3 обязательно наличие стабилизатора (эмульгатора)



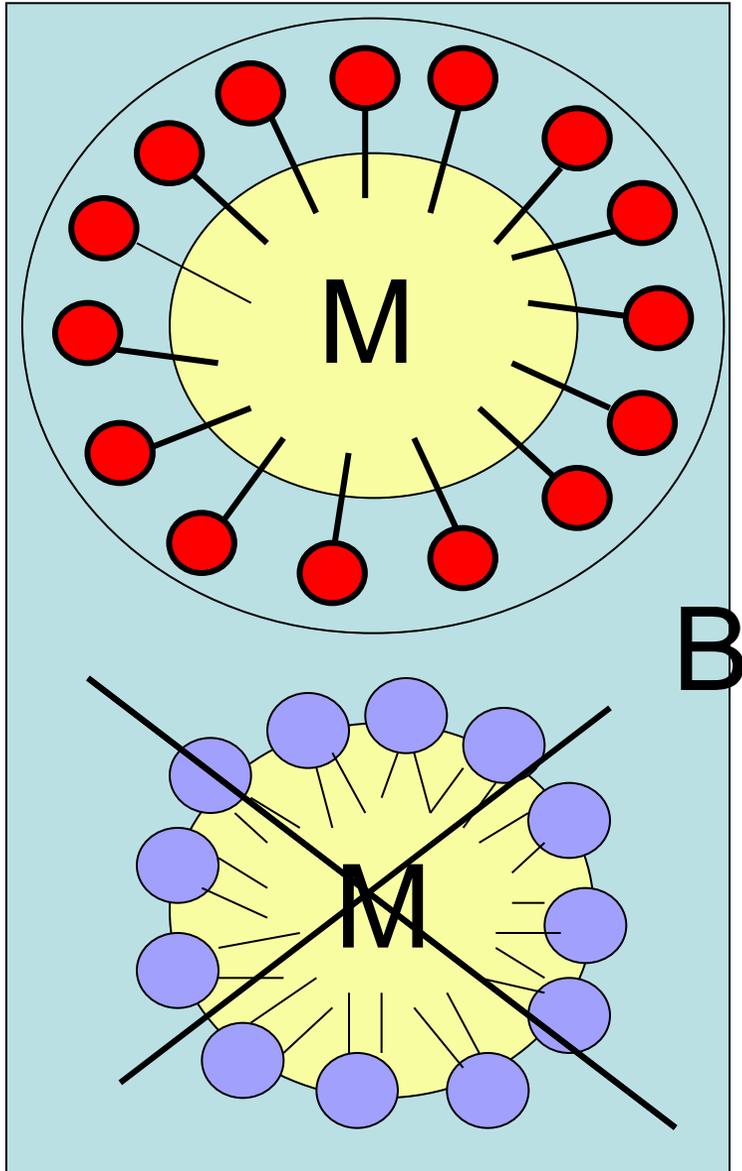
- **Прямые - M/V** и **обратные - V/M**, определяется природой эмульгатора:

M/V - водорастворимые мыла RCOONa и гидрофильные порошки (глина),

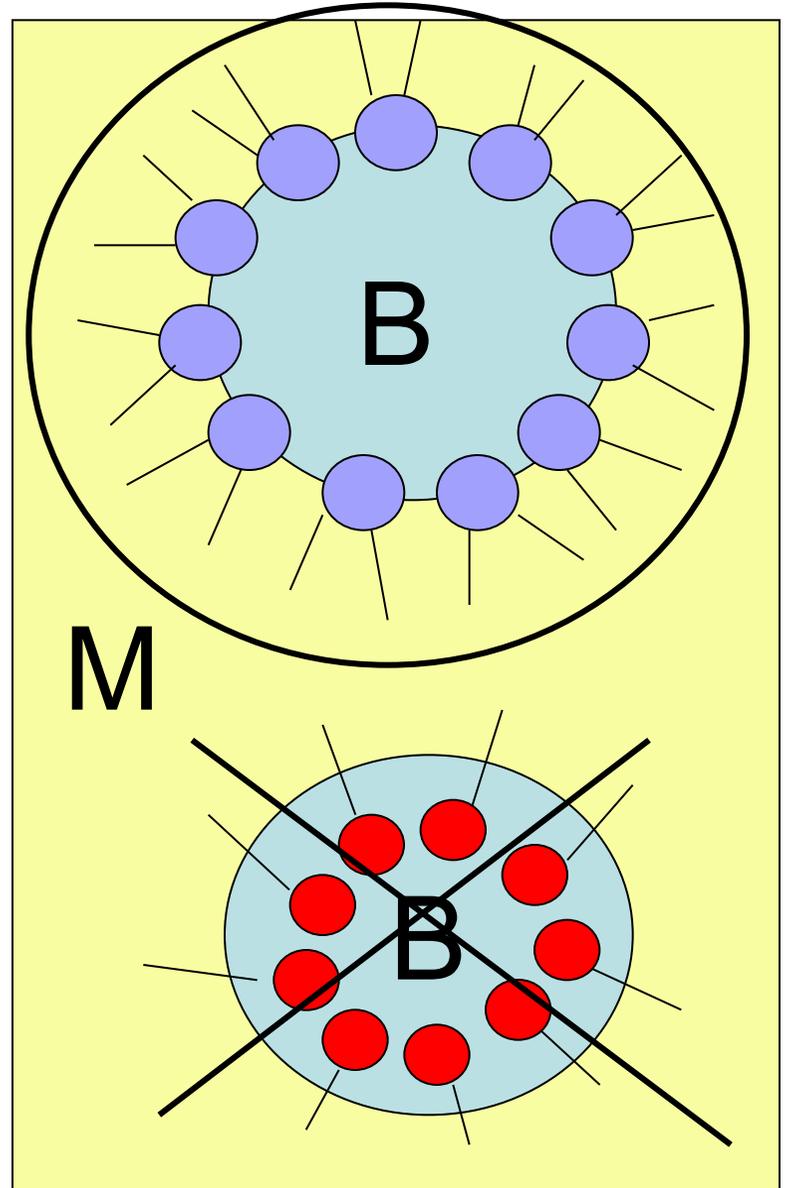
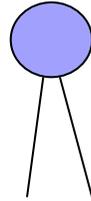
V/M – маслорастворимые мыла $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ и гидрофобные порошки (сажа).

- Механизм стабилизации – адсорбция (налипание частиц на каплю – рис. ДС.2), **структурно-механический фактор** – обязателен для флюидных границ.

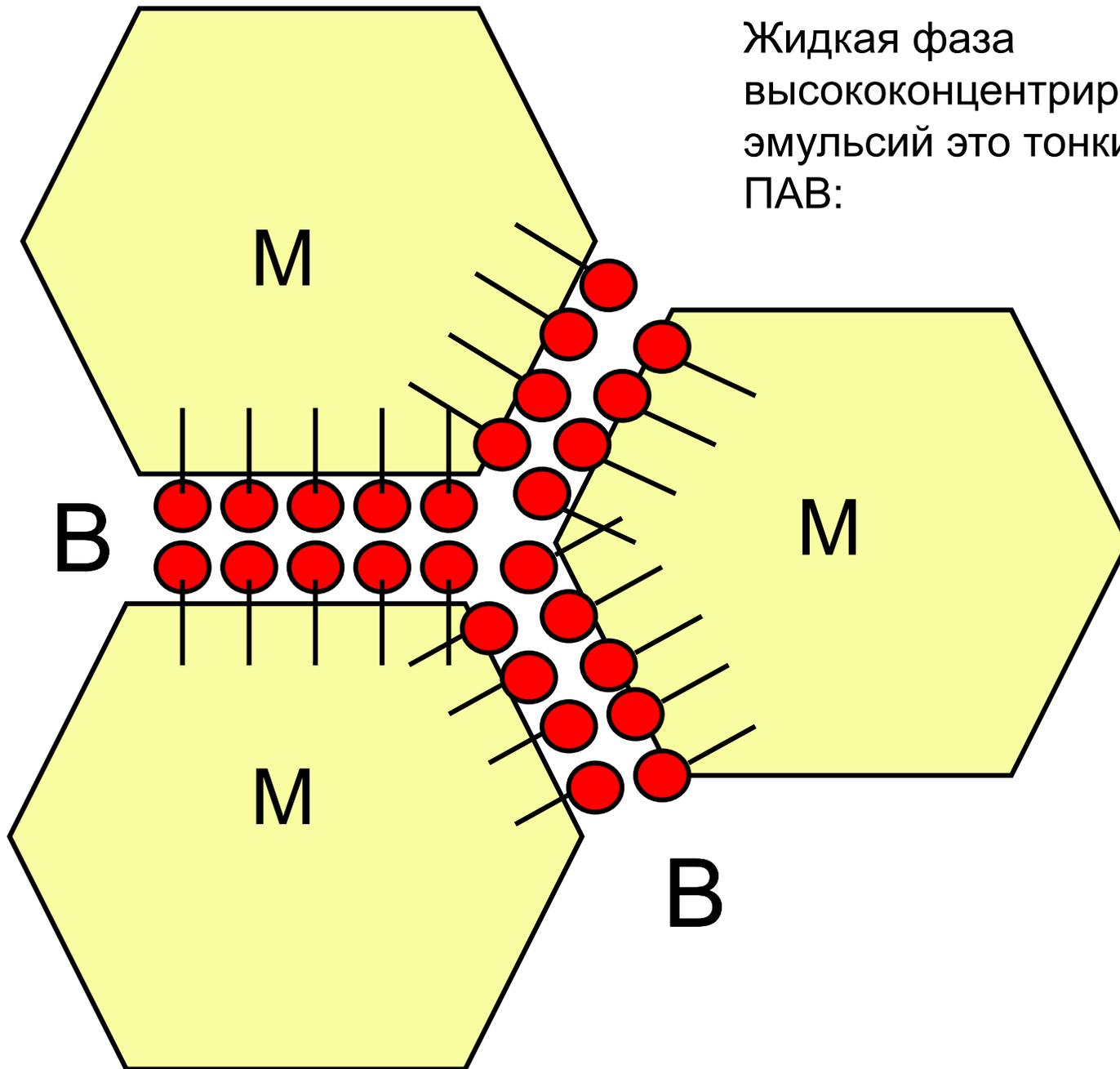
RCOONa



(RCOO)₂Ca



Жидкая фаза
высококцентрированных
эмульсий это тонкие пленки
ПАВ:



- **Получение эмульсий - диспергированием** смеси жидкостей в присутствии ПАВ 
- **Обращение фаз** M/V ↔ V/M:
- $\text{RCOONa} + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} + \text{NaCl}$
- Первый этап – **разрушение**
- Второй – диспергирование с $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$
- Реагентное разрушение прямых - низкомолекулярными ПАВами (низшие спирты), электролиты типа CaCl_2
- Безреагентное – концентрирование
- **Электрокоагуляция.**

Системы типа T1/T2

- Металлы и сплавы
- Керамика
- Наполненные полимеры (пластмассы, резина)
- Минеральные ископаемые
- Искусственные камни (бетон)
- Органо-минеральные вещества (костная ткань, краски).

Системы типа Г/Ж и Г/Т

- Аналог прямых эмульсий, газ вместо масла
- Высококонтрированные системы типа Г/Ж и Г/Т - **ПЕНЫ**.
- Системы типа Г/Ж длительно существуют только в виде пен.
- Системы Г/Т существуют при любой концентрации газовой фазы (пеноматериалы), косметика, пищевые продукты (газ – CO_2).

Аэрозоли системы типа Т/Г и Ж/Г

- Т/Г – дым, пыль, Т/Ж – туман
- Получаются конденсацией (дым, туман) и дроблением (пыль).
- **Агрегативно неустойчивые, сильно разбавленные.**
- **Облака, седиментационная устойчивость.**
- Разрушение: концентрированием, гетерокоагуляцией (орошением), электрокоагуляцией.

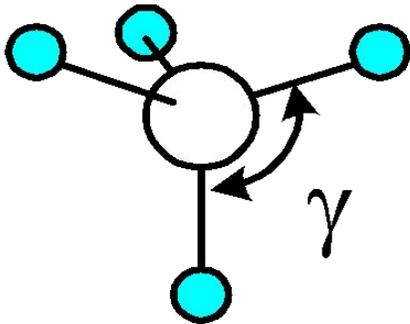
Размерные эффекты, нанотехнологии

- Зависимость физических свойств от размера частиц и толщины пленок
- Формула Томсона, расклинивающее давление
- Смачиваемость и устойчивость тонких пленок
- Утрата свойств кристаллических веществ при малых размерах (магнетизм, рентгеноаморфность, температура плавления)

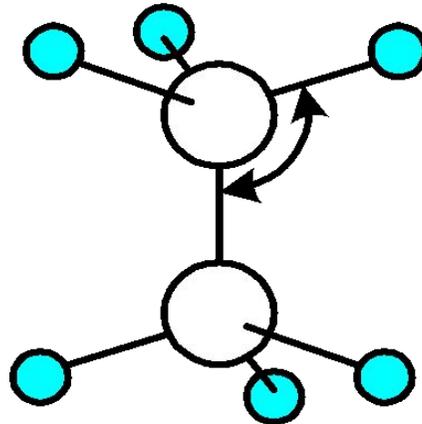
Полимеры

Строение и тепловое движение

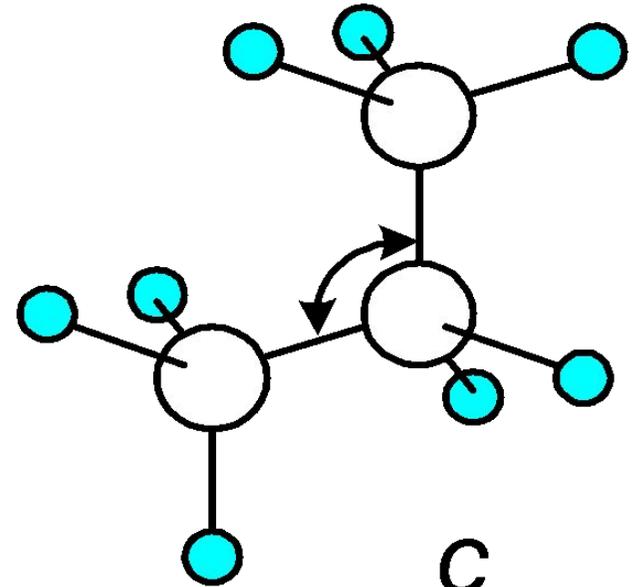
- Полиэтилен и производные



a



b

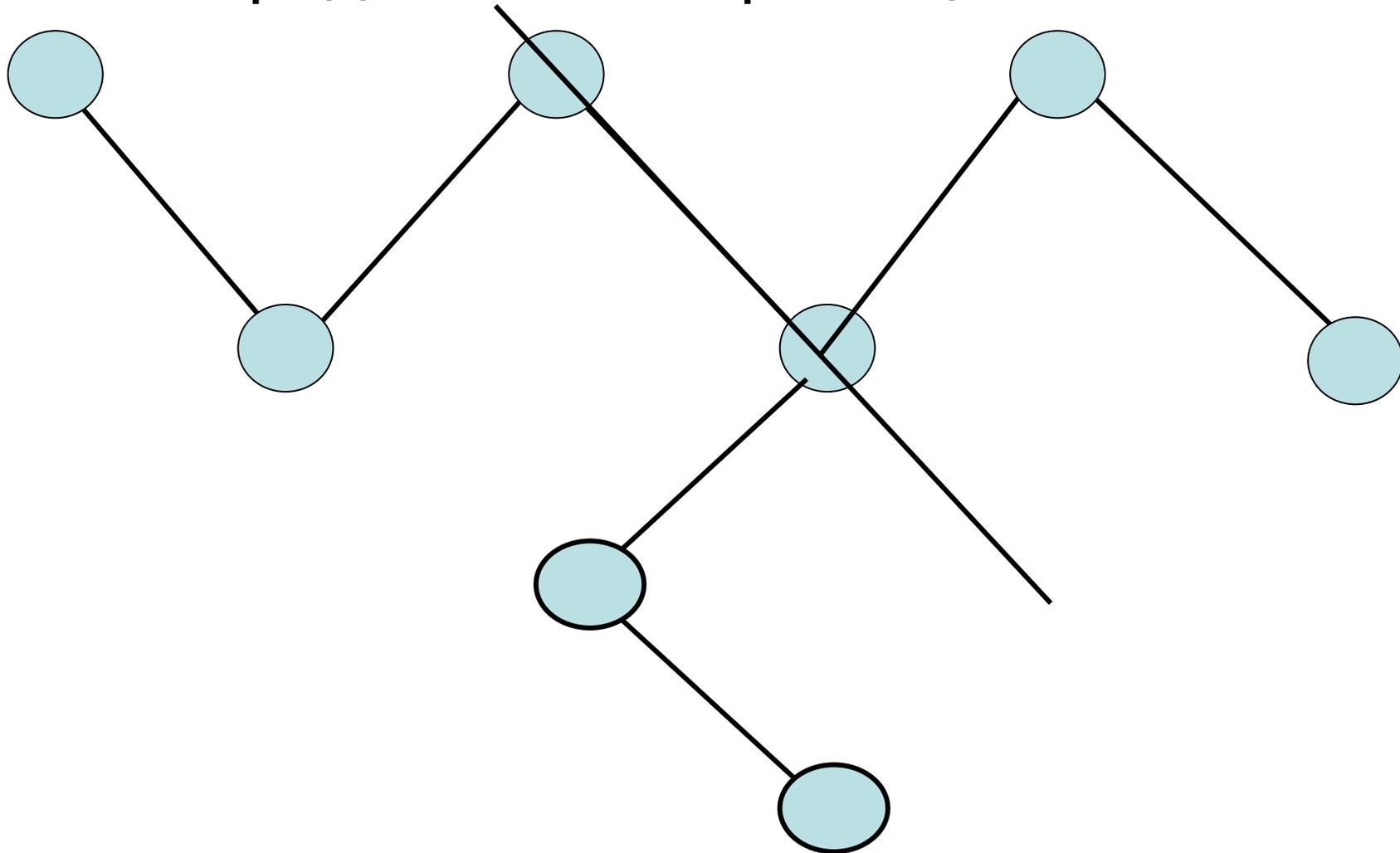


c

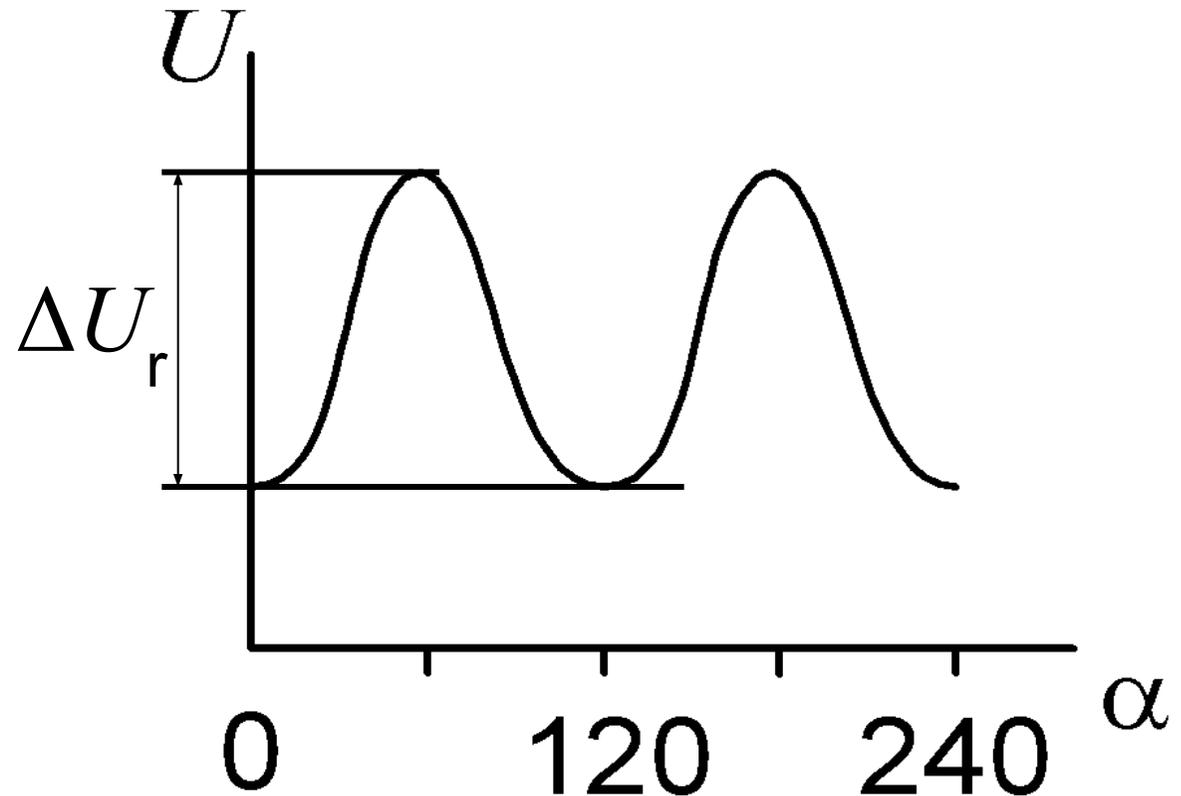
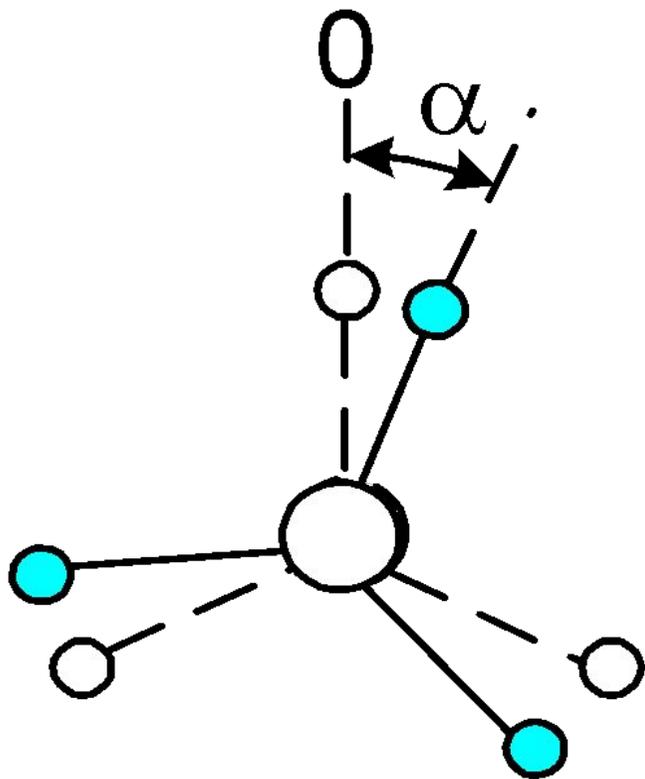
- Метан *a* , этан *b* , пропан *c* .

Угол γ НСН, НСС, ССС = 109°

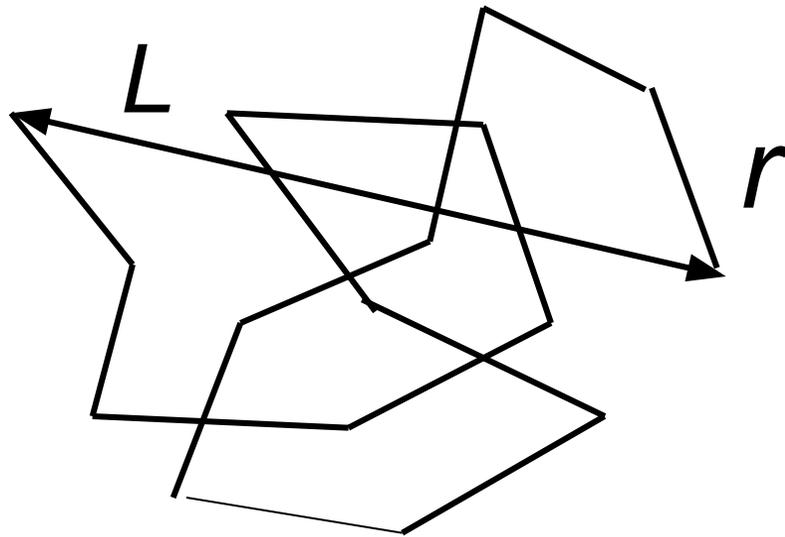
- Специфичный тип теплового движения – вращение звеньев цепи около оси С-С
- Это придает полимерной цепи гибкость



- Возможность вращения звеньев определяется потенциальным барьером вращения ΔU_r :



- Наиболее вероятная форма молекулы
- Микро и макросостояния
- L - характеристика макросостояния



Свободно
сочлененная
цепь: $L \approx rN^{1/2}$

- $S_k = k \ln w$, w – термодинамическая вероятность макросостояния

- Свободная энергия $F = U - TS_k$
- Потенциальный барьер, вращательная подвижность звеньев и S_k определяются полярностью и количеством заместителей водорода в цепи
- Условие вращения

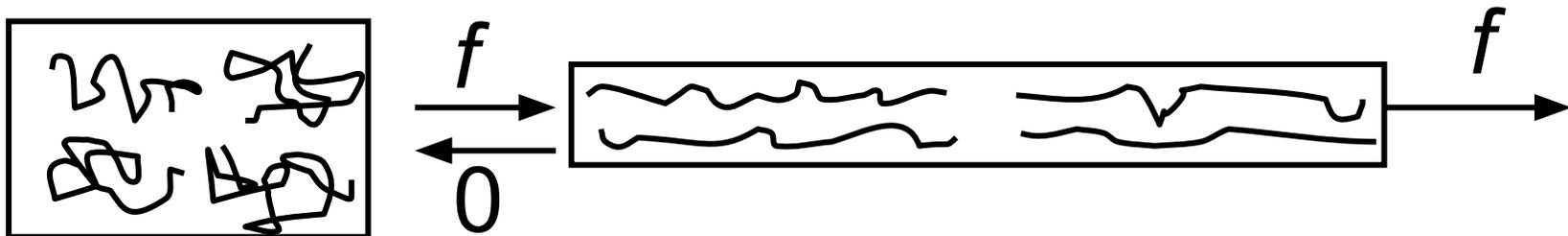
$$\Delta U_r < kT$$

- Чем выше подвижность, тем больше гибкость полимерных молекул и S_k .
- Редкие двойные связи способствуют гибкости

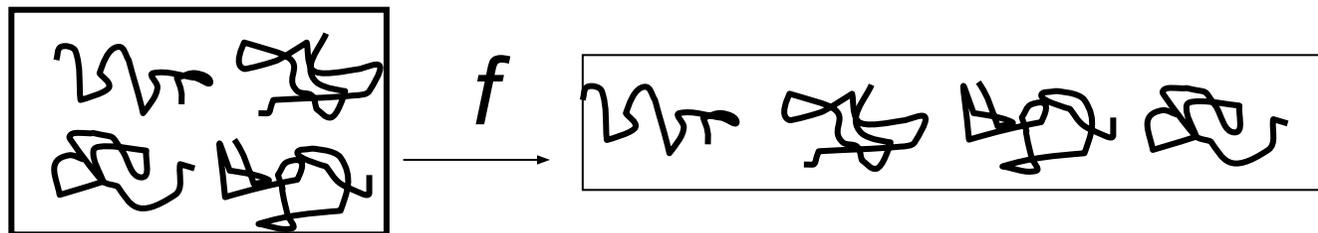
Эластичность – способность к большим обратимым деформациям



- Механизм эластичности:

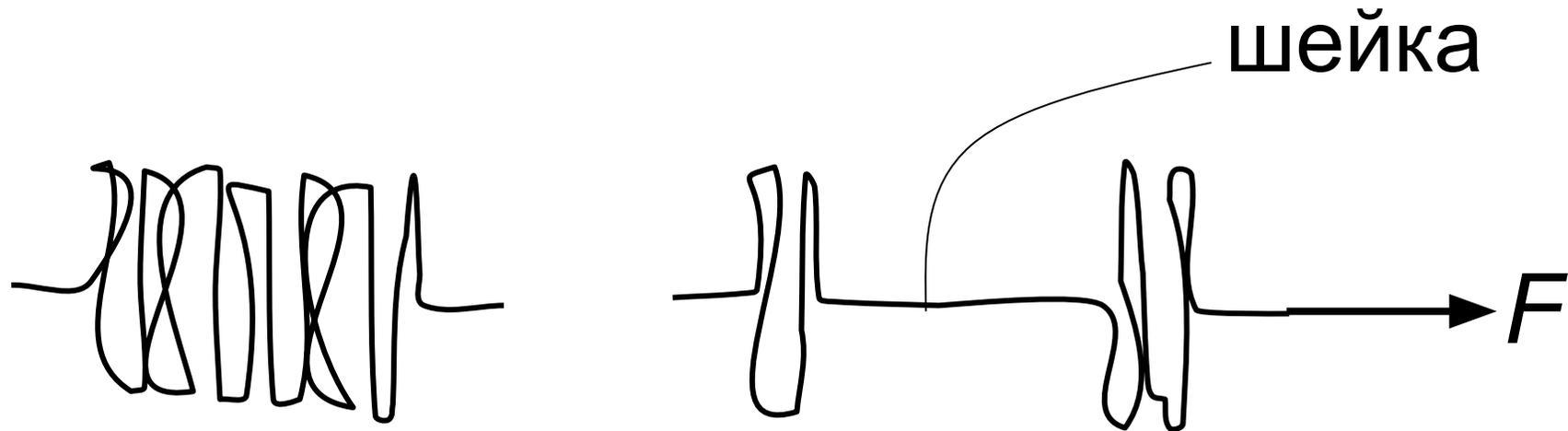
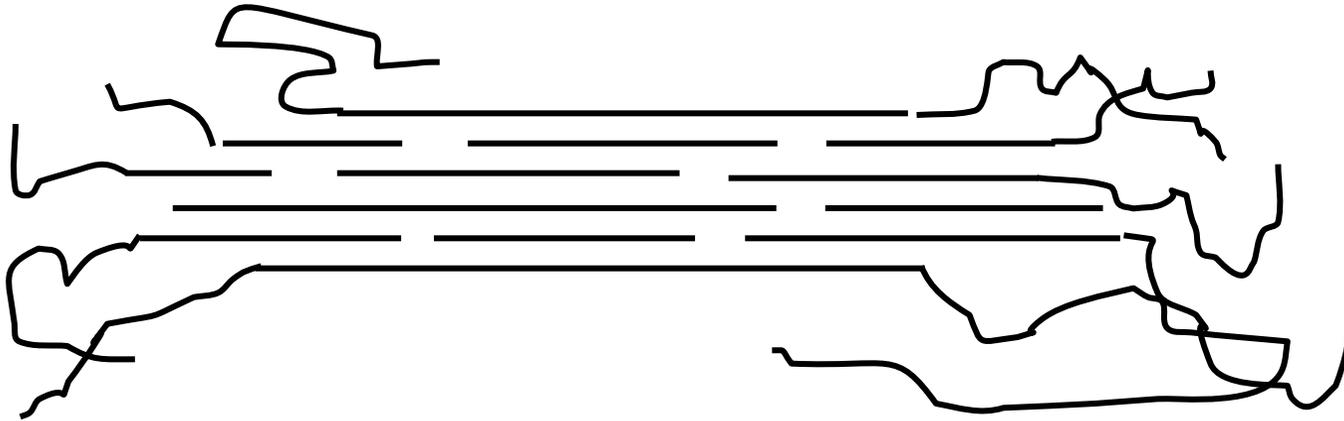


- Механизм пластичности:



- Пластификатор и вулканизатор

- Кристаллизация, роль боковых цепочек



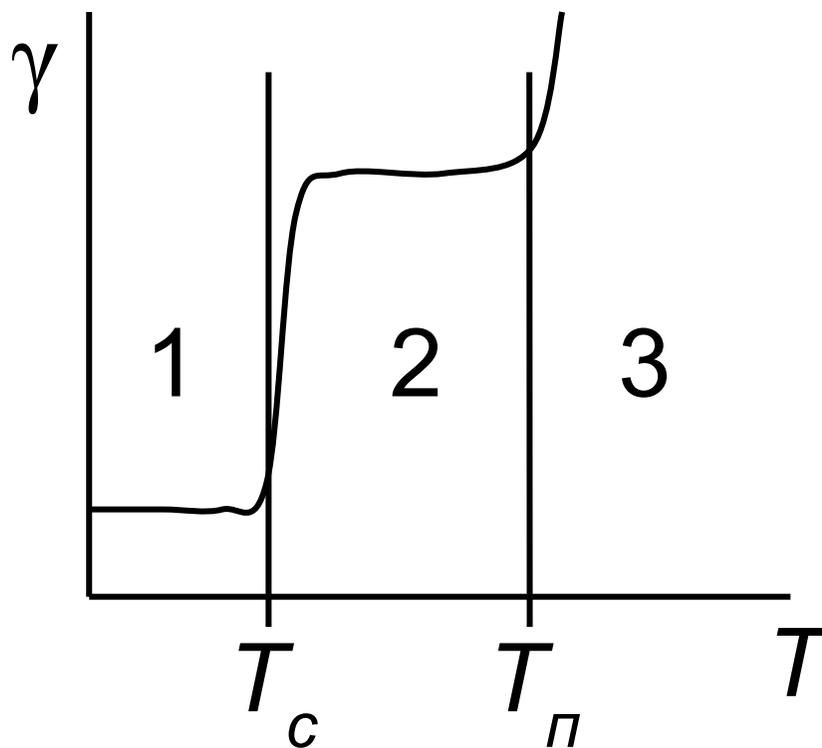
Термомеханическая кривая

- Зависимость деформации γ от температуры T при постоянстве нагрузки

1 – стекловидность

2 – эластичность

3 – текучесть
(пластичность)



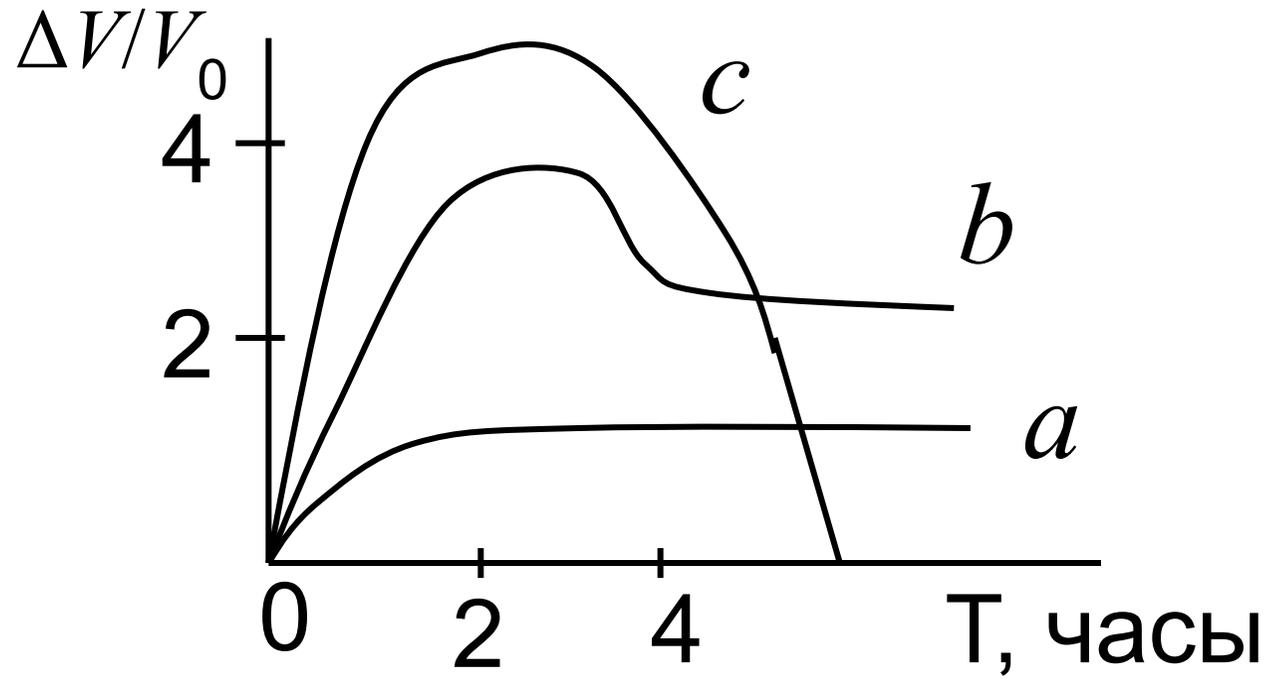
Растворы полимеров

- Сходство и различие с коллоидами
- Условие растворения

$$\Delta G < 0; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S_k$$

- Для полярных $\Delta S_k = 0$, $\Delta H < 0$
- Для неполярных $\Delta H = 0$, $T\Delta S_k < 0$
- Особенности кинетики растворения – набухание. Диффузия растворителя

- Степень набухания $\Delta V/V_0$



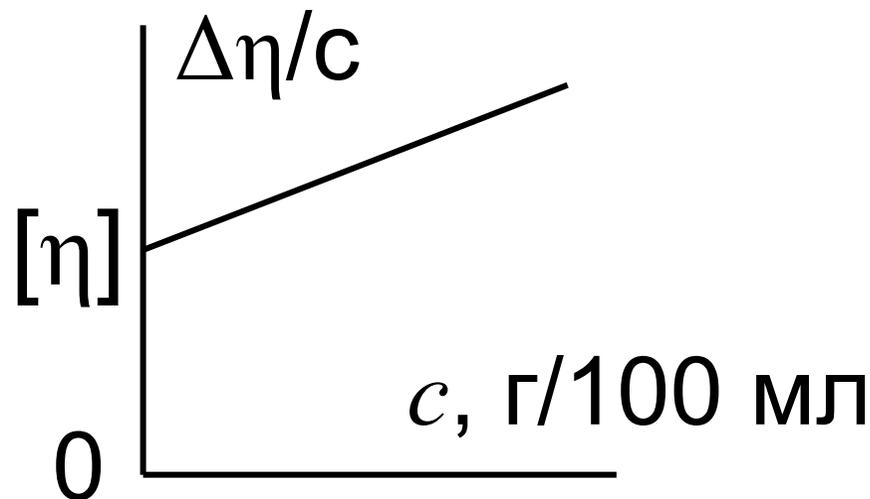
Вязкость растворов

- В гидродинамическом отношении разбухшие клубки - сплошные частиц, применим вариант формулы Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + \alpha\phi + \beta\phi^2)$ или $(\eta - \eta_0)/\phi = \alpha + \beta\phi$,

$\Delta\eta/c$ - удельная
вязкость

$$[\eta] = KM^z$$

K, z - константы

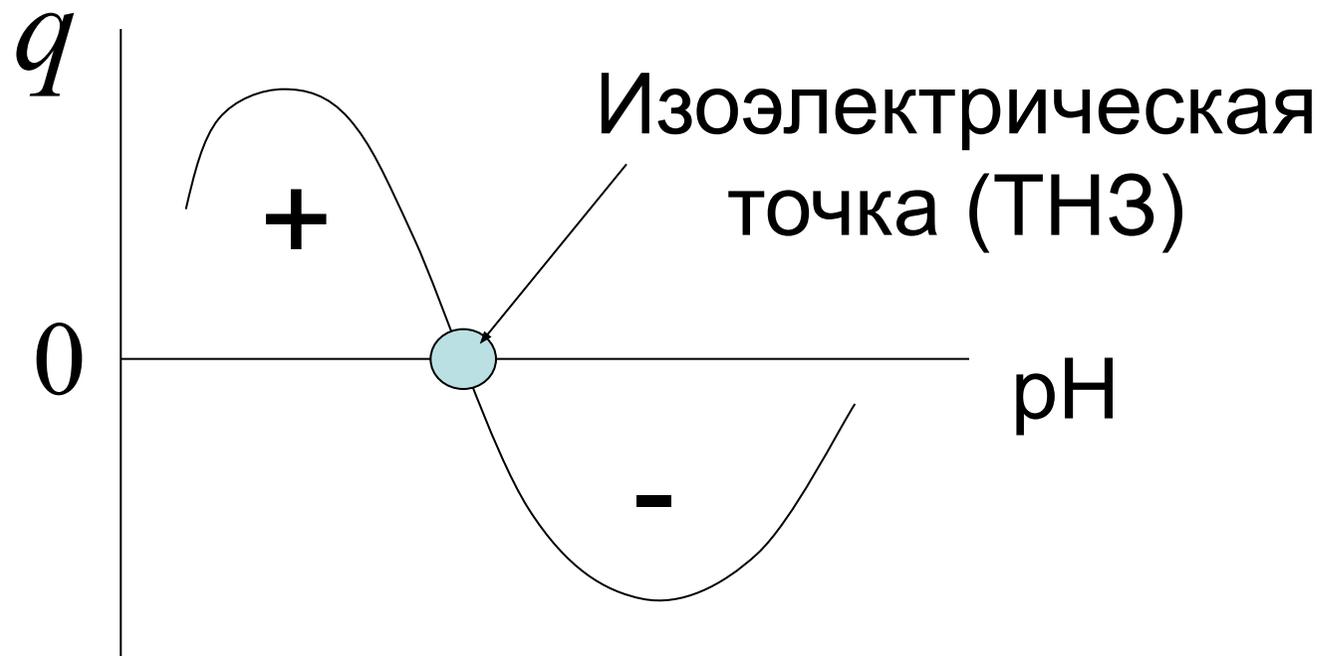


$[\eta] \sim \alpha$ - характеристическая вязкость

- Слагаемое $\beta\phi^2$ в формуле Эйнштейна – учет гидродинамического взаимодействия клубков. Это полуразбавленные растворы.
- В концентрированных цепи клубков переплетены – взаимопроникают
- Течение возможно по механизму РЕПТАЦИЙ
- Электрофорез макромолекул по этому механизму ведет к замедлению скорости, пропорциональному молекулярной массе. Это основа метода анализа ДНК.

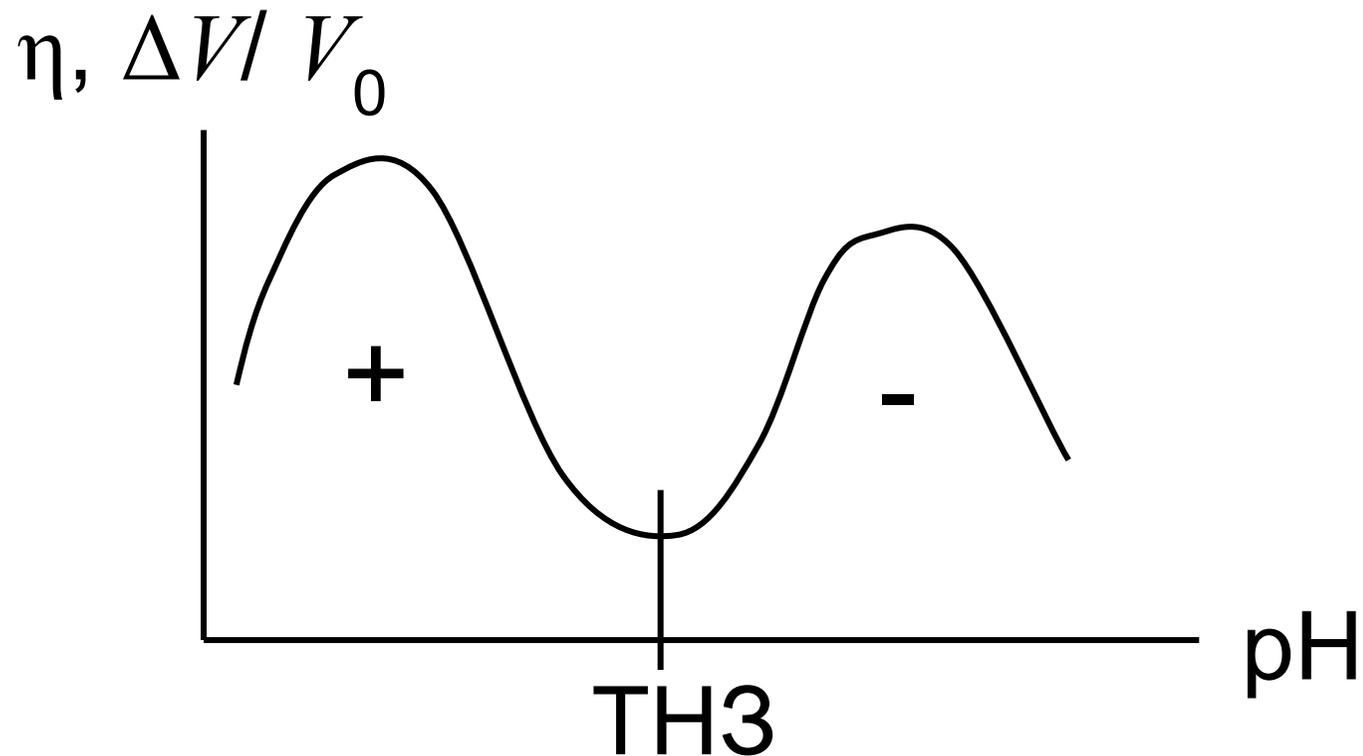
Полиэлектролиты

- - полимеры, содержащие звенья, способные диссоциировать в растворе.
- Поликислоты, полиоснования и амфотерные полиэлектролиты. Желатин – полимерная аминокислота
(-R-COOH-R-NH₃OH-)_n
- Заряд и конфигурация полимерной цепи зависят от pH раствора



- Вдали от ТНЗ отталкивание одноименно заряженных звеньев ведет к разбуханию клубка.
- В ТНЗ цепь имеет эквивалентное количество противоположно заряженных звеньев. Их притяжение ведет к сжатию клубка в глобулу. Ее плотность близка к плотности твердого полимера.
- В сильно кислой и сильно щелочной среде диссоциация подавлена, клубки свернуты

- Соответственно влиянию рН на заряд и размер клубков изменяются свойства растворов: вязкость, степень набухания:



Применение

- Биологические функции (белки)
- Стабилизаторы. Механизм стабилизации: хемосорбция, полимерная гидрофильная оболочка большой толщины, ДЭС.
- Особенности – свертывание (коагуляция) в присутствии многовалентных ионов – перевод полимеров в нерастворимое состояние.