

1. Классификация дисперсных систем. Особенности ультрамикрорегетерогенного состояния (наносостояния).
2. Термодинамические характеристики поверхности в однокомпонентных системах. Температурная зависимость поверхностного натяжения.
3. Поверхностное натяжение однокомпонентных жидкостей. Связь с энергией межмолекулярного взаимодействия. Дисперсионные и недисперсионные взаимодействия. Работа когезии.
4. Межфазное натяжение и работа адгезии; дисперсионные и недисперсионные составляющие. Правило Антонова.
5. Смачивание. Закон Юнга. Краевой угол; термодинамические условия смачивания и растекания. Влияние ПАВ на краевые углы.
6. Избирательное смачивание. Закон Юнга. Гидрофильные и гидрофобные поверхности твердых тел и порошков.
7. Капиллярное давление. Закон Лапласа и его следствия.
8. Влияние кривизны поверхности (размера частиц) на давление насыщенного пара и растворимость вещества. Изотермическая перегонка и капиллярная конденсация.
9. Методы измерения поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии твердых тел.
10. Основы термодинамики адсорбции на поверхности раздела жидкость/газ. Вывод уравнения Гиббса.
11. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Относительность понятия «поверхностная активность».
12. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от концентрации ПАВ. Поверхностная активность. Уравнение Шишковского.
13. Поверхностная активность. Теоретическое обоснование правила Дюкло-Траубе.
14. Адсорбция растворимых ПАВ на поверхности раздела раствор ПАВ/воздух. Связь уравнений Гиббса, Ленгмюра и Шишковского.
15. Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ. Уравнение двухмерного состояния. Типы поверхностных пленок. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.
16. Адсорбция ПАВ на поверхности раздела полярной и неполярной жидкостей. ГЛБ молекул ПАВ.
17. Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Модифицирующее действие ПАВ.
18. Классификация ПАВ по молекулярному строению и механизму действия.
19. Причины образования двойного электрического слоя (ДЭС). Современные представления о строении ДЭС.
20. Плотная и диффузная части ДЭС. Изменение потенциала в двойном электрическом слое для сильно и слабо заряженных поверхностей.
21. Влияние электролитов на строение ДЭС. Ионный обмен в дисперсных системах.
22. Электрокинетические явления. Вывод уравнения Гельмгольца-Смолуховского для электрофореза.
23. Электрокинетические явления. Вывод уравнения Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса.
24. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на электрокинетический потенциал. Строение мицелл гидрофобных зольей.
25. Броуновское движение в коллоидных системах. Теория Эйнштейна -Смолуховского.
26. Седиментационно-диффузионное равновесие, определение числа Авогадро.
27. Седиментационный анализ дисперсных систем.
28. Диффузия в коллоидных системах. Связь коэффициента диффузии с размером частиц.
29. Оптические методы исследования дисперсных систем.
30. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы при фазовых переходах (теория Гиббса-Фольмера).

31. Методы получения и очистки дисперсных систем.
32. Лиофильные коллоидные системы. Термодинамика самопроизвольного диспергирования по Ребиндеру-Щукину.
33. Мицеллообразование в водных и неводных средах. Термодинамика мицеллообразования.
34. Мицеллообразование и солюбилизация в прямых и обратных мицеллах. Микроэмульсии.
35. Пены. Получение и строение. Устойчивость пен. Основные применения.
36. Эмульсии. Классификация эмульсий. Методы определения типа эмульсий. Основные применения.
37. Стабилизация эмульсий и обращение фаз. Принцип подбора эмульгаторов. Коалесценция в эмульсиях.
38. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем.
39. Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем.
40. Тонкие пленки: пенные и эмульсионные. Природа устойчивости.
41. Структурно-механический барьер по Ребиндеру как фактор устойчивости дисперсных систем.
42. Коагуляция гидрофобных коллоидов электролитами. Теория ДЛФО.
43. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Зоны коагуляции.
44. Кинетика быстрой коагуляции. Теория Смолуховского.
45. Структурообразование в дисперсных системах. Основные типы структур.
46. Дисперсные структуры с фазовыми контактами, их образование и механические свойства.
47. Коагуляционные структуры. Природа контактов. Тиксотропный эффект.
48. Реологические свойства свобододисперсных систем. Уравнения Ньютона и Эйнштейна. Неньютоновские жидкости.
49. Реологические свойства связнодисперсных систем. Уравнение Бингама.
50. Основы реологии. Модели упругого, вязкого и пластичного поведения твердых тел.
51. Полная реологическая кривая дисперсных систем с коагуляционной структурой.
52. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера). Формы проявления; термодинамическое обоснование (уравнение Гриффитса). Практическое использование эффекта Ребиндера.

1. Классификация дисперсных систем. Особенности ультрамикрорегетерогенного состояния (наносостояния)

дисперсная система – гетерогенные (преимущественно микрорегетерогенные) двух и более фазные системы, в которых по крайней мере одна из фаз находится в дисперсном состоянии.

дисперсное сост. – малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна с четко выраженными поверхностями раздела этих фаз.

дисперсионная система = дисперсионная фаза+ дисп. среда. в связнодисперсных системах могут быть биконтинуальные (нет четкой границы - гели)

х-ки дисперсн. фаз – дисперсность ($D=S_{12}/V_1$) и удельная пов-ть ($S_1=D/\rho$)

классификация (по разным признакам)

- по дисперсности (грубодисперсные 1мкм и $S_1 < 1\text{м}^2/\text{г}$, высокодисперсные, коллоидные (наносистемы))

- свободнодисперсные (частицы обособлены, тепловое движение, диффузия), связнодисперсные (если разбавленные – то гель)

- разбавленные и концентрированные

- по агрегатному состоянию ([дисп.фаза]/[дисп.среда]: Т/Ж(золи, гели, суспензии), Т/Г(дым, пыль) Т/Т(сплавы, горные породы): Ж/Ж(эмульсии), Ж/Г(туманы), Ж/Т(клетки); Г/Ж(пены), Г/Т(пемзы))

- по природе устойчивости (лиофильные(высокая степень сродства между фазами, малые поверхностные силы, образуются самопроизвольно, т.д. стабильны) и лиофобные(разное родство, избыток энергии на межфазовых границах, т.д. нестабильны – коагуляция, коалесценция и т.д.))

2. Термодинамические характеристики поверхности в однокомпонентных системах. Температурная зависимость поверхностного натяжения

две фазы существуют в равновесии при наличии устойчивой (т.д.) границы раздела между ними. С поверхностью связана энергия: $F_s = \sigma S$. Т.е. при

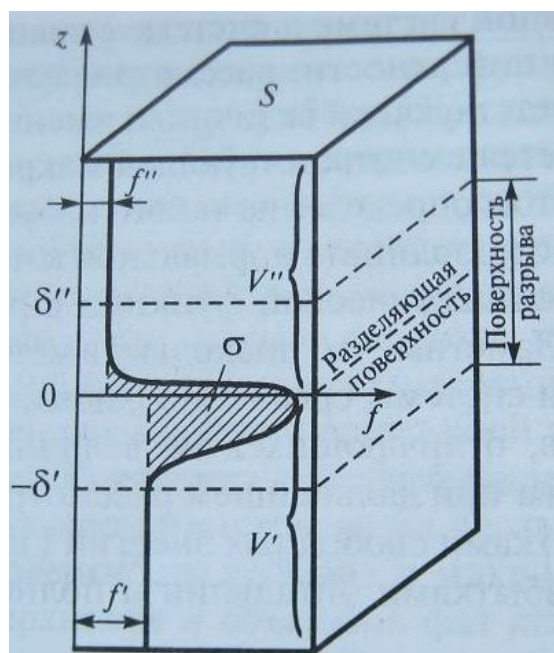


Рис. 1-3. Изменение плотности свободной энергии в поверхности разрыва

образовании новой поверхности требуется совершить работу (против сил поверхностного натяжения). Существование такой силы (опыт Дюпре – растягивание мыльной пленки в рамке) По Гиббсу: межфазная пов-ть(физическая пов-ть раздела) – конечный по толщине слой, в котором происходит переход от свойств одной фазы к св-вам другой. Метод избыточных величин Гиббса (есть еще метод слоя конечной толщины) реальный слой отличается от суммы объемных фаз тем, что обладает избыточной свободной энергией σS .

$$F_s = F - (f'V' + f''V'')$$

$$F = S \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz$$

избыток свободной энергии на единицу п-

$$\text{ти: } \psi = \frac{F - (F' + F'')}{S} = \int_{-\infty}^0 [f(z) - f'] dz + \int_0^{+\infty} [f(z) - f''] dz$$

т.к. вне п-ти раздела системы практически не отличаются,

$$\text{то: } \psi \approx \int_{-\delta}^0 [f(z) - f'] dz + \int_0^{+\delta} [f(z) - f''] dz$$

при таком построении ψ зависит от выбора положения разделяющей п-ти. Т.к. ψ должна равняться σ (из эксперимента), то выбирают такое положение разд.п-ти – эквимолекулярные поверхности. таким образом пов.натяжение σ - макроскопическая мера стремления поверхности раздела к сокращению, рассматриваемая как интегральная характеристика сил, действующих в поверхностном слое.

Введем по аналогии характеристики избытков полной (внутренней) энергии ε и энтропии η :

$$\sigma = \varepsilon - \eta T, \quad \eta = -d\sigma / dT$$

экспериментальная зависимость (вдали от критической точки): $\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) \Rightarrow$ получается что $\eta = \alpha$ (сгущение энтропии слабо зависит от природы в-ва)

3. Поверхностное натяжение однокомпонентных жидкостей. Связь с энергией межмолекулярного взаимодействия. Дисперсионные и недисперсионные взаимодействия. Работа когезии.

Ряд допущений: забываем на энтропийные факторы ($\sigma \approx \varepsilon$), система сравнения – разряженный пар

Конденсация приводит к уменьшению энергии системы, возникновение сил сцепления между молекулами – такое уменьшение называется теплотой сублимации. Для молекул, находящихся на пов-ти число контактов меньше и не происходит насыщения межмолекулярных сил. Связь поверхностной энергии с энергией сцепления молекул в объеме конденсированной фазы – работа (энергия) когезии. – работа, которую надо совершить для разделения столбика жидкости единичного сечения. $W_K = 2\sigma$

$$H = -\Delta U \approx 0.5 Z N_A u_{11}$$

на единицу пов-ти - n_s молекул, тогда $\sigma \approx 0.5 n_s Z_s |u_{11}|$, $n_s \approx (V_m / N_A)^{-2/3}$, тогда

$$\sigma \approx \frac{HZ_s}{V_m^{2/3} N_A^{1/3} Z} \quad (\text{поэту связь сигмы и теплоты испарения (H) называется правилом}$$

Стефана)

Взаимодействия для незаряженных молекул:

- диполь-дипольное
 - индукционное (диполь-неполярная молекула)
 - дисперсионное (флуктуационно возникшим диполем в одной молекуле и наведенным в другой)
- особенность дисперсионных вз-ий – аддитивность

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

A_{11} - константа Гамакера [Дж]

$$\text{работа когезии для конденсированной фазы (h=>b): } 0.5W_K = \sigma = -0.5U_{mol} \approx \frac{A_{11}}{24\pi b^2}$$

наряду с дисперсионными могут быть и недисперсионные взаимодействия (постоянные диполи, полярные группы, водородные связи). Не суммируются на больших расстояниях. Можно разделить вклады в поверхностную энергию дисп. и недисп. составляющих: $\sigma = \sigma_d + \sigma_n$

Работа когезии $W_K = 2\sigma$ справедлива для любых жидких фаз. А вот для твердых – нет, т.к. на границе соприкосновения будут дефекты (типа кристаллические решетки ориентированы поразному)

4. Межфазное натяжение и работа адгезии; дисперсионные и недисперсионные составляющие. Правило Антонова.

двухкомпонентные системы, две сконденсированные фазы, состояние равновесия (постоянные давление и температура, состав фаз тоже равновесный)

Работа адгезии W_a - работа изотермического обратимого разделения двух конденсированных фаз вдоль межфазной пов-ти единичной площади $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$

W_a характеризует родственность двух фаз

рассмотрим 2 случая:

- фазы А и Б взаимно нерастворимы и близки по структуре. Тогда $W_a = W_{AB} = -U_{AB}Zn$, где

Zn - число связей в единичном сечении, $\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_a = 0.5Zn(-U_{AA} - U_{BB} + 2U_{AB})$

- если же компоненты смешиваются. то сигма уменьшается. Как и для однокомпонентных систем можно разделить сигму на дисперсионную σ_d и недисперсионную σ_n . Дисперсионная составляющая описывается

как: $\sigma_{12}^d = \frac{A_A + A_B - 2A_{AB}}{24\pi b^2} = \frac{A^*}{24\pi b^2}$, где A^* - сложная константа Гамакера. Она

пропорциональна поляризуемостям и концентрациям молекул А и Б.

$A_{AB} \propto \alpha_A \alpha_B n_A n_B \propto \sqrt{A_A A_B}$, тогда $A^* = (\sqrt{A_A} - \sqrt{A_B})^2$

тогда выражение для сигмы12: $\sigma_{12} \approx (\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d})^2 + \sigma_{12}^n$

Для границы между двумя жидкостями часто справедливо правило Антонова:

Межфазная энергия равна разности между пов.натяжениями более полярной и менее полярной жидкостей: $\sigma_{12} \approx \sigma_1 - \sigma_2$

Тогда для выражения работы адгезии: $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = W_{K(2)}$.

5. Смачивание. Закон Юнга. Краевой угол; термодинамические условия смачивания и растекания. Влияние ПАВ на краевые углы.



Капля жидкости на п-ти: $\sigma_{ТГ}, \sigma_{ТЖ}, \sigma_{ЖГ}$.

Линия пересечения всех трех поверхностей - линия смачивания. Угол θ между жг и тж - краевой угол.

Приближения для равновесия сил:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta$$

Это называется условие Юнга

Различают такие случаи для θ :

$\theta > 90$ - несмачивающиеся жидкости,

< 90 - смачивающиеся

Равновесного угла нет - растекание (смачивающие пленки)

$W_p = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} - \sigma_{ЖГ}$ - изменение энергии системы при покрытии

единичной площади п-ти слоем жидкости, удельная работа растекания

заменяв поверхностное натяжение на работу когезии, перепишем Ур-ие Юнга как: $\cos \theta = \frac{2W_a - W_K}{W_K}$

т.к. величина работа адгезии >0 (конденсированные фазы притягиваются), то краевой угол всегда меньше 180.

6. Избирательное смачивание. Закон Юнга. Гидрофильные и гидрофобные поверхности твердых тел и порошков.

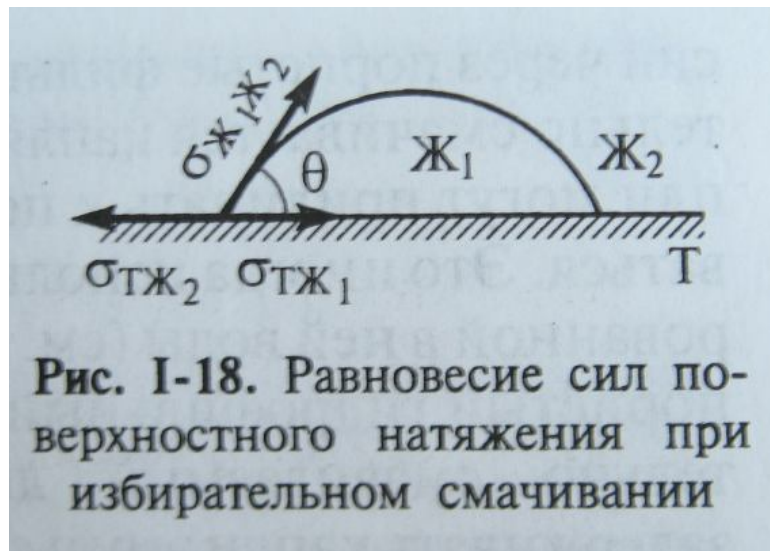


Рис. I-18. Равновесие сил поверхностного натяжения при избирательном смачивании

избирательное смачивание – равновесие пов-ти раздела двух несмешивающихся жидкостей и твердой пов-ти. Краевой угол отсчитывается в сторону более полярной жидкости (имеющей большее поверхностное натяжение):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТЖ1} - \sigma_{ТЖ2}}{\sigma_{Ж1Ж2}}$$

соответственно можно говорить о гидрофильной и гидрофобной пов-тях (смотря что лучше ее смачивает). θ может принимать любые значения: $=0$, то растекание, $=180$ – неполярная фаза полностью оттесняет от твердой полярную.

Гидрофильные пов-ти: кварц, стекло, окисленные минералы... гидрофобные: тв.углеводороды и т.д. отдельный пример – просачивание эмульсий через пористый фильтр (что лучше смачивает – то прилипает) (тонкодисперсный гидрофобный фильтр – пропускает бензин, а воду нет)

Характеристика смачивания – удельная теплота смачивания, кол-во энергии, выделяемое при смачивании единицы массы тела????? На смачивание также влияет состояние поверхности. Вводится такой коэффициент шероховатости: $k_{ш} = S_{ист} / S_{ид}$, а выражение для работы адгезии: $W_a = k_{ш}(\sigma_{ТТ} - \sigma_{ТЖ}) + \sigma_{ТЖ}$

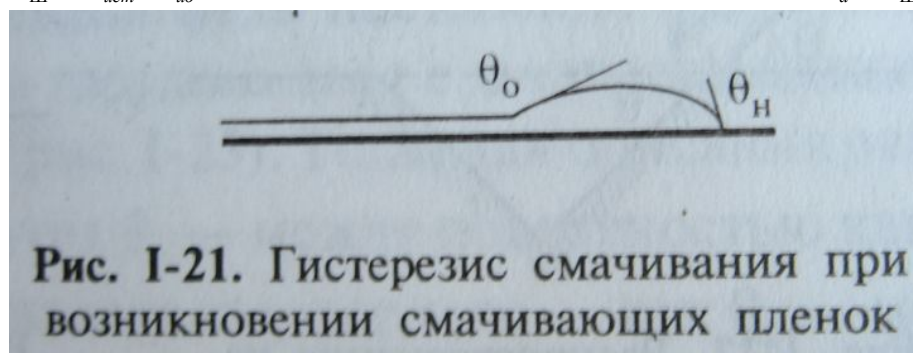


Рис. I-21. Гистерезис смачивания при возникновении смачивающих пленок

Гистерезис смачивания – способность жидкости образовывать при контакте с твердым телом несколько метастабильных краевых углов, отличных от равновесного (e.g. углы натекания и оттекания)

Есть еще изменение

профиля поверхности твердого тела при контакте с жидкой фазой (Ур-ие Неймана)



7. Капиллярное давление. Закон Лапласа и его следствия.

связь избыточного давления под искривленной поверхностью с ее поверхностным натяжением и радиусом кривизны (условие близости системы к равновесию)

$$\delta G = -\Delta p \delta V + \delta(\sigma S) = -\Delta p \delta V + \sigma \delta S + S \delta \sigma = 0$$



Гиббс показал, что существует такая поверхность, для которой $\delta \sigma = 0 \Rightarrow \Delta p = \sigma \frac{\delta S}{\delta V}$ Для сферич.

Частиц $\delta S = 8\pi r \delta r$ и $\delta V = 4\pi r^2 \delta r$

Закон Лапласа: $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ или для

несферических пов-тей: $\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$.-разность давлений в

соседних фазах.

Капиллярное поднятие

При условии смачивания стенок капилляра (острый краевой угол) будет отрицательный радиус кривизны, давление жидкости под поверхностью мениска окажется пониженным по сравнению с

давлением под плоской поверхностью на $2\sigma/r$

Где $r = r_0 \cos \theta$ (r_0 - радиус капилляра). Жидкость будет подниматься, пока капиллярное давление не уравнивается гидростатическим. Высота капиллярного

поднятия приближенно определяется по формуле Жюрена: $H = \frac{2\sigma_{жг} \cos \theta}{r_0(\rho' - \rho'')g}$

Рассмотрим изменение химического потенциала жидкости при искривлении поверхности: $\Delta \mu' = \frac{2\sigma}{r} V_m$, химический потенциал пара должен быть повышен на

ту же величину: $\Delta \mu' = \Delta \mu''$, если считать пар идеальным, то: $\Delta \mu'' = RT \ln \frac{P}{P_0}$,

приравнивая оба выражения получаем условие равновесия жидкости и пара при

наличии между ними искривленной пов-ти (Ур-ие Томаса(Кельвина)): $p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$

Равновесное давление тем выше чем меньше радиус капель. Это юзается в процессах капиллярной конденсации 0- когда конденсация пара в капиллярах наступает при меньших давлениях (если адсорбат смачивается).

8. Влияние кривизны поверхности (размера частиц) на давление насыщенного пара и растворимость вещества. Изотермическая перегонка и капиллярная конденсация.

Рассмотрим изменение химического потенциала жидкости при искривлении поверхности: $\Delta\mu' = \frac{2\sigma}{r}V_m$, химический потенциал пара должен быть повышен на

ту же величину: $\Delta\mu' = \Delta\mu''$, если считать пар идеальным, то: $\Delta\mu'' = RT \ln \frac{p}{p_0}$,

приравнивая оба выражения получаем условие равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной пов-ти(Ур-ие

Томаса(Кельвина)): $p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$

Равновесное давление тем выше чем меньше радиус капель. Это юзается в процессах капиллярной конденсации 0- когда конденсация пара в капиллярах наступает при меньших давлениях (если адсорбат смачивается)

Подобное соотношение может быть применимо также для зависимости растворимости $c(r)$ вещества от размера кристаллов или капель: $c(r) = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$.

Изотермическая перегонка – диффузионный перенос вещества дисперсной фазы под действием градиентов химических потенциалов, связанных различием кривизны поверхностей частиц разного размера (e.g. – оствальдовское созревание)

9. Методы измерения поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии твердых тел.

Методы измерения поверхностного натяжения: статические, полустатические, динамические

А. Статические

- метод капиллярного поднятия

- метод вращающейся капли (изучение форм капель и пузырьков в поле силы

тяжести) $\sigma = \frac{\omega^2(\rho' - \rho'')r^3}{4}$

- метод Вильгельми $\sigma = \frac{F}{2d}$

Б. полустатические (равновесное состояние неустойчиво)

-метод наибольшего давления пузырька $\sigma = 0.5\Delta p_{\max}r_0$

- метод отрыва кольца (метод Дю-Нуи) $\sigma = \frac{F}{4\pi r_k}k$

- сталагмометрический метод (определение веса капли, отрывающейся от среза капилляра)

В. Динамические

- метод колеблющихся струй (струя в сечении – эллипс, чередование больших и малых осей, связывают период таких колебаний с сигмой)

- метод нулевой ползучести (удлинение тонких полосок при температуре близкой к $T_{\text{плавления}}$)

- метод расщепления монокристалла

- зависимость растворимости от размеров частиц (Ур-ие Томсона)

10. Основы термодинамики адсорбции на поверхности раздела жидкость/газ. Вывод уравнения Гиббса.

адсорбция –
концентрирование вещ-ва на
границе раздела фаз
количественная мера
адсорбции по Гиббсу:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N'_i - N''_i}{S}$$

N_i - общее число компонента,
штрихованные N – число
молей в каждой из фаз
рассмотрим изменение
концентрации компонентов в
двухфазной двухкомпонентной
системе жидкость-пар.

адсорбция второго компонента
определяется как:

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^0 [c_2(z) - c_2'] dz + \int_0^{+\delta''} [c_2(z) - c_2''] dz$$

для первого компонента (растворитель) выбирается так, чтобы
 $\Gamma_1 = 0$ – условие на эквимолекулярную пов-ть

сделав ряд упрощений: $\Gamma_2 \approx (c_2^s - c_2') \delta \approx c_2^s \delta$ (если второй компонент нелетуч и целиком сосредоточен на пов-ти)

запишем выражение для энергии такой многокомпонентной системы:

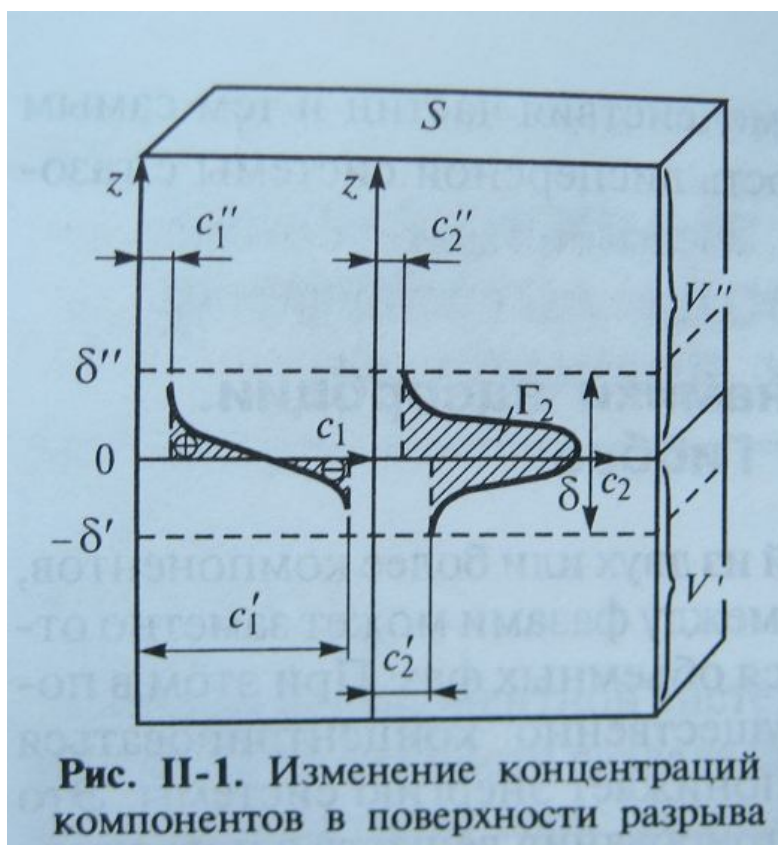
$$\varepsilon = \sigma + \eta T + \sum \mu_i \Gamma_i, \text{ или что тоже самое } \varepsilon_s = \sigma S + S_s T + \sum \mu_i N_{is} \quad (S_s = \eta S - \text{избыт. Энтропия, } N_{is} = \Gamma_i S - \text{изб. Кл-во компонентов в пов-ти.})$$

потом для элемента поверхности записываем такую шнягу (откуда – непонятно ☺)

$$d\varepsilon_s = \sigma dS + T dS_s + \sum \mu_i dN_{is}, \text{ потом отдельно дифференцируем нормальное}$$

выражение, вычитаем одно из другого и получим: $S d\sigma + S_s dT + \sum N_{is} d\mu_i = 0$ или

$$d\sigma = -\eta dT - \sum \Gamma_i d\mu_i$$



этои есть Ур-ие Гиббса!, для изотермических условий и пов-ти раздела эквимолекулярной по растворителю: $d\sigma = -\sum_{i=2}^n \Gamma_i d\mu_i$

$d\mu = RT d \ln(ac)$ - если раствор близок к идеальному $a=1$, то Ур-ие Гиббса для двухкомпонентных систем: $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$

11. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Относительность понятия «поверхностная активность».

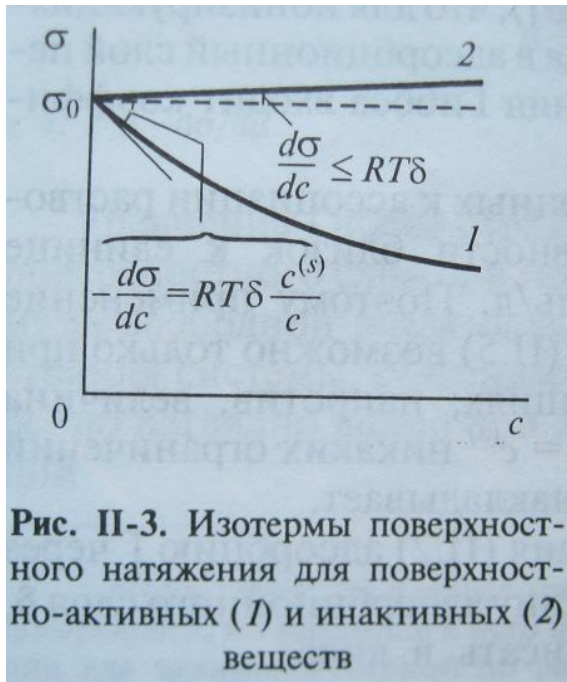


Рис. П-3. Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных (1) и инактивных (2) веществ

$G = \lim_{c \rightarrow 0} (-d\sigma/dc) = RT\delta(c^{(s)}/c)$ – мера ПА по Ребиндеру

ПАВ- вещества, приводящие к понижению поверхностного натяжения
 ПИАВ- повышающие (обычно не намного, типичный пример – неограниченные электролиты – большим гидратированным ионам на фиг не выгодно вылазить на пов-ть)
 Относительность понятия – вода – пав относительно солей, пиав относительно спирта, спирты – пав относительно воды, но пиав относительно углеводов и т.д. Обычно павом считается вещество с более низким собственным поверхностным натяжением.
 Для газов те же закономерности, только вместо «с» нужно рисовать «р»

Основной метод изучения адсорбции растворимых ПАВ – измерение зависимости сигмы от концентрации с последующим расчетом изотерм адсорбции

12. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от концентрации ПАВ. Поверхностная активность. Уравнение Шишковского.

Основной метод изучения адсорбции растворимых ПАВ – измерение зависимости сигмы от концентрации с последующим расчетом изотерм адсорбции

Ур-ие Шишковского: $\sigma_0 - \sigma = b \ln(1 + Ac)$, где b- константа для всего гомологического ряда, а A-увеличивается в 3-3.5 раз при переходе к след.гомологу.

Правило Дюкло-Траубе одинаковое поверхностное натяжение может быть достигнуто при концентрации каждого следующего гомолога в 3 -3.5 раз меньшей чем предыдущего

При малых концентрациях : $\sigma_0 - \sigma \approx Abc$

При больших концентрациях: $\sigma_0 - \sigma \approx b \ln(Ac)$

Продифференцировав Ур-ие шишковского по концентрации

получим: $\frac{d\sigma}{dc} = -b \frac{A}{Ac+1} = -\frac{RT\Gamma}{c}$ (по гиббсу)

Отсюда выразив Γ получим Ур-ие Ленгмюра: $\Gamma = \frac{b}{RT} \frac{Ac}{Ac+1} = \Gamma_{\max} \frac{c}{\alpha+c}$

При малых концентрациях: $\Gamma \approx Ac\Gamma_{\max}$

Постоянство значения $b = RT\Gamma_{\max}$ в гомологическом ряду говорит о том, что в насыщенном адсорбционном слое плотность числа молекул не зависит от их длины => молекулы ориентируются перпендикулярно пов-ти, и адсорбция определяется только площадью сечения молекулы.

Изотерма Ленгмюра линейна в координатах (c/Γ) – от c

13. Поверхностная активность. Теоретическое обоснование правила Дюкло-Траубе.

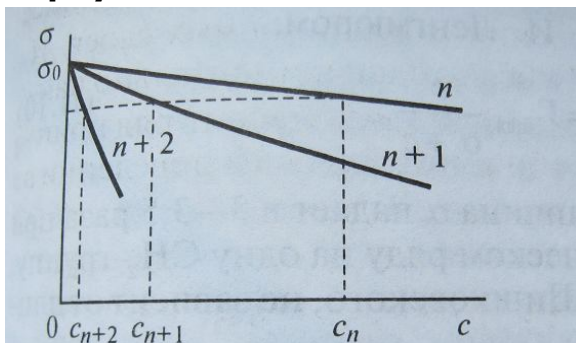


Рис. II-6. Выполнение правила Дюкло-Траубе на примере изотерм $\sigma(c)$ для трех ПАВ – соседних членов гомологического ряда

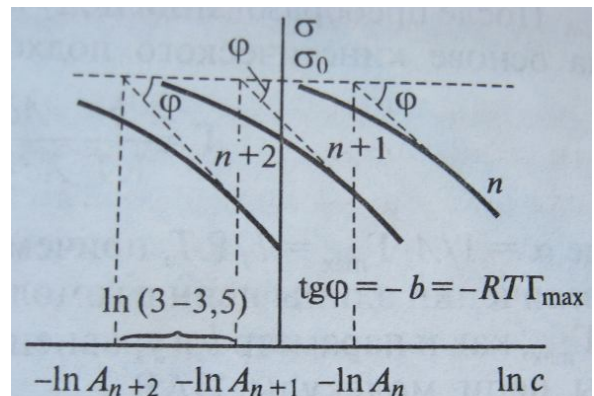
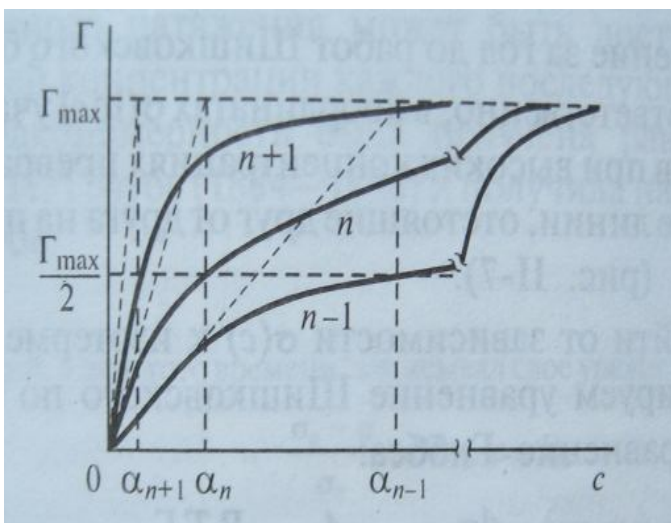


Рис. II-7. Изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \ln(c)$ для трех ПАВ – соседних членов гомологического ряда

Рассмотрим начальный участок изотермы поверхностного натяжения адсорбции.

Если почти все ПАВ колбасится в поверхностном слое, тогда $\Gamma = c_s \delta$, тогда можно

записать: $\frac{c_s}{c} = \frac{A\Gamma_{\max}}{\delta} = K$, где K – коэффициент распределения вещ-в между фазами.



По Генри

Применимость Генри – все идеально и можно писать такие штуки:
 $\mu_{0s} + RT \ln c_s = \mu_0 + RT \ln c$, откуда:

$$RT \ln \frac{c_s}{c} = \mu_0 - \mu_{0s} = W_{\text{адс}}, \text{ где } W - \text{ работа}$$

попереносу молекул из объема к поверхности, т.е. работа адсорбции.

Далее сделаем такую фишку:

$W_{adc} = RT \ln \frac{c_s}{c} = RT \ln \frac{A\Gamma_{\max}}{\delta} = RT (\ln A + \ln \frac{\Gamma_{\max}}{\delta})$, откуда следует, что т.к. A возрастает для каждого следующего гомолога в 3-3.5 раз, а Γ и δ постоянны, то сама работа W также возрастает на $RT \ln(3-3.5)$, таким образом правилу Дюкло-Траубе отвечает линейная зависимость работы адсорбции от длины углеводородной цепи.
 $W_{adc} = \varphi_0 + n\varphi_1$ (где φ_0 – работа по выходу пав на п-ть, а φ_1 – инкремент на одну сн группу)

15. Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ. Уравнение двумерного состояния. Типы поверхностных пленок. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.

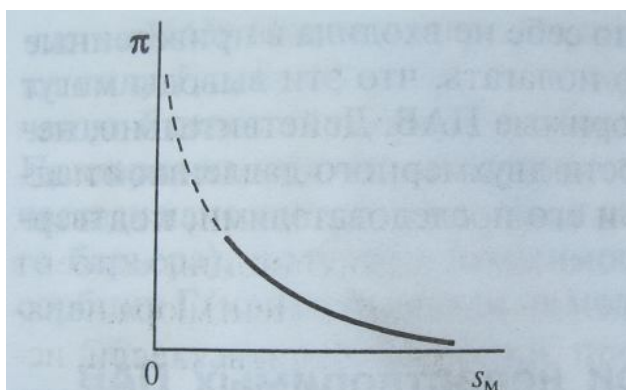


Рис. П-11. Изотерма идеального двумерного газа в координатах $\pi - s_M$

двумерное давление:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_{\max} \ln \frac{\Gamma_{\max}}{\Gamma_{\max} - \Gamma} \quad (\text{Ур-ие})$$

Ван-Лаара)

при низких концентрациях $\pi = \Gamma RT$ или $\pi s_M = RT$ - Ур-ие состояния двумерного идеального газа.

Аналогично случаю идеального газа можно записать: $\pi(s_M - s_1) = kT$, с поправкой на собственный объем молекул. Однако рост двумерного давления ограничен величиной π_{\max}

- давлением коллапса (образование складок, и полимолекулярных слоев) s_1 - примерно собственное сечение молекулы.

Типы поверхностных пленок

1. Газообразные G-пленки (приблизительно описываются состоянием двумерного идеального газа или газа с молекулами конечного размера - e.g. - жирные кислоты при высоких температурах)

2. Жидкорастянутые L2 пленки (площадь на молекулу $\sim 0.4 \text{ nm}^2$)

имеют кислоты с не очень большой длиной цепи при повышенных двумерных давлениях, характерно для веществ с разветвленной цепью

3. Жидкие L1 пленки - малые сжимаемости (резкий подъем кривых π -площадь), образуются из жидкорастянутых при высоких значениях двумерного давления, e.g. - жирные кислоты при высоких температурах.....

4. Твердые или S-пленки, сжимаемость еще меньше чем у жидких. Наибольшие отличия от жидких - в реологических св-вах: у жидких - течение уже при малых деформациях, в то время как у твердых - значительные напряжения без остаточной деформации а потом разрушение.

5. Пленки Ленгмюра-Блоджетт. - перенесение адсорбционных слоев на твердую поверхность с образованием полимолекулярных слоев. При этом эти слои могут по разному ориентироваться - в смысле соединены или «головами» или «хвостами»

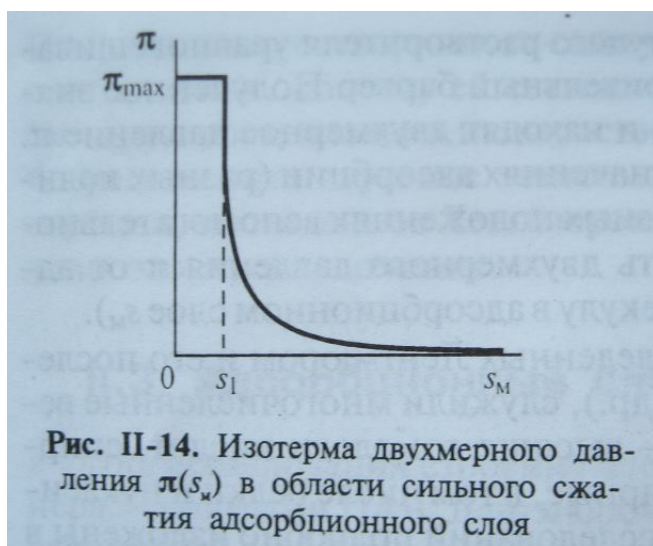


Рис. П-14. Изотерма двумерного давления $\pi(s_M)$ в области сильного сжатия адсорбционного слоя

16. Адсорбция ПАВ на поверхности раздела полярной и неполярной жидкостей. ГЛБ молекул ПАВ.

Правило ребиндера: уравнение полярностей: пав – тот компонент, способный скомпенсировать скачок полярностей на разделе двух разнородных фаз. Такое сглаживание возможно, если полярность пав средняя между полярностями этих фаз. Полярная группа пав ориентируется в воду, а углеродный хвост – в масло. Есть масло растворимые и водорастворимые, и еще растворимые и там и там павы.

В условиях равновесия для павов, растворимых и в воде и в масле справедлив закон Генри: $K = c_{aq} / c_{oil}$.

Для адсорбции водорастворимых павов наблюдаются аналогичные закономерности как и для границы жидкость-воздух: правило Дюкло-Траубе и Ур-ие Шишкоффского. (т.е энергетика адсорбции определяется гидрофобными взаимодействиями хвостов в объеме Ра-ра – энтропийная природа)

Для маслорастворимых наоборот, энергетика определяется преимущественно гидратацией полярных групп – хвост мало влияет.

Фишка происходит при большой концентрации павов, растворимого в обеих фазах – снижается разница полярностей контактирующих фаз и возрастает взаимная растворимость вплоть до смешения

Коэффициент распределения павов между двумя фазами – важная х-ка, но трудно измеряемая экспериментально, т.к. обычно пав растворяется только в одной из фаз.

Вводят полуэмпирическую х-ку «гидрофильно-липофильный баланс» ГЛБ:

$ГЛБ = \sum B_i + 7$, где B_i – групповые числа для групп, составляющих молекулу, связь с коэффициентом распределения: $ГЛБ = 7 + 0.36 \ln(c_{aq} / c_{oil})$

17. Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Модифицирующее действие ПАВ.

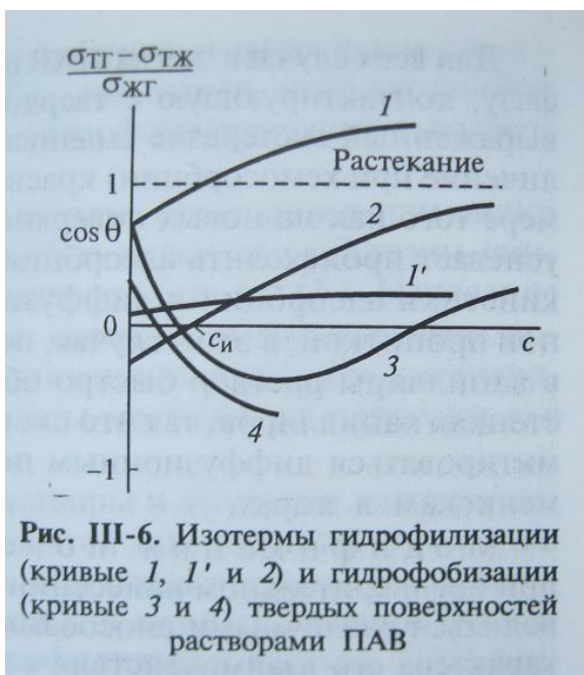


Рис. III-6. Изотермы гидрофилизации (кривые 1, 1' и 2) и гидрофобизации (кривые 3 и 4) твердых поверхностей растворами ПАВ

при изучении адсорбции павов обычно измеряют общее кол-во вещества, поглощенного единицей массы адсорбента:

$\Gamma^* = \frac{\Delta c V}{m}$, если известна пов-ть, то:

$$\Gamma = \Gamma^* / S$$

В соответствии с общим правилом уравнивания полярностей, наибольшей адсорбцией будет обладать в-во с промежуточной полярностью.

Важная особенность адсорбции на ТВ. Пов-ти – адсорбирующееся в-во связано с пов-тью еще и химическими связями – хемосорбция нах

При сильной хемосорбции может нарушаться правило полярностей для монослоя, а для бислоя уже все будет

нормально

Заметную роль также может играть неоднородность структуры пов-ти.

Модифицирующее действие:

- гидрофобизация и гидрофилизация поверхностей (есть необратимо «адсорбирующиеся» высокомолекулярных ПАВ)
- используют для регулирования поверхностных свойств, защиты от коррозии и т.д.
- улучшение смачивания поверхностей (добыча нефти)
- всякие процессы избирательного смачивания (краски, разделение минералов – флотация – частички твердой породы плавают на пов-ти)

18. Классификация ПАВ по молекулярному строению и механизму действия.

1. ПАВ активные преимущественно на границе вода-воздух (смачиватели) (средние и высш. Гомологи спиртов и к-т)
2. ПАВ, активные на границах различных конденсированных фаз (диспергаторы)
3. ПАВ, образующие гелеобразные структуры (пространственные, в объеме фазы)(стабилизаторы, пластификаторы)(белки, глюкозиды, производные целлюлозы)
4. ПАВы обладающие моющим действием (мицеллообразующие, соебуилизирующие), объединяют ф-ции всех предыдущ 3-х классов.

по химическому строению:

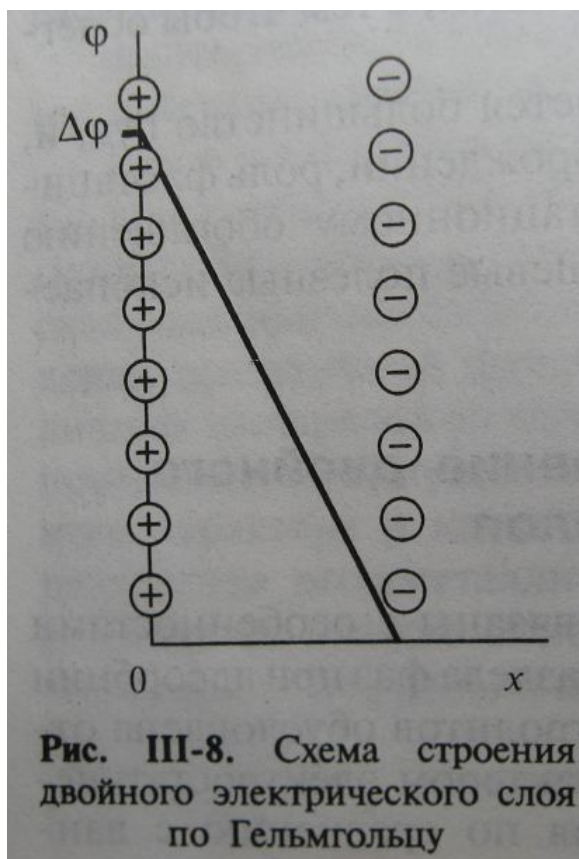
- органические ПАВ с дифильными молекулами
- неорганические ПАВ, проявляющие избирательную активность к конкретной границе раздела (жидкие металлы, вода по отношению к солям и т.д.)
- кремний и другие элемент-органические ПАВы, фторированные ПАВы

органические дифильные ПАВы по химической структуре:

- анионные. Анион с углеродным хвостом (соли кислот, алкиларилсульфаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, эфиры фосфорной к-ты)
- катионные. (алифатические и ароматические амины, производные пиридина)
- амфолитные (аминокислоты, белки)
- неионогенные (оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты, полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот), полимеры окиси этилена и пропилена., глицериды, сахараиды, липиды, плуроники – блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена с мол массой 2000-20000.

19. Причины образования двойного электрического слоя (ДЭС). Современные представления о строении ДЭС.

Специфика адсорбции электролитов- далекодействующий х-р электростатических вз-ий.,+тепловое движение => получается размытость межфазных слоев+ поверхность раздела приобретает заметную толщину



Адсорбция в растворах электролитов носит конкурентный х-р, возникает пространственное разделение зарядов – двойной электрический слой

Простейшая модель ДЭС – модель Гельмгольца

Дв.слой представляет собой две обкладки заряженного конденсатора, разделенные прослойкой дисперсионной среды с некоторой толщиной δ . Те ионы, что на поверхности- потенциалобразующие, против них в среде – противоионы.

Разделение зарядов приводит к появлению разности потенциалов

Причины возникновения слоя потенциалопределяющих ионов:

- избирательная адсорбция ионов из р-ра (достройка пов-ти твердой фазы, хим.средство с поверхностью)

- ионизация молекул твердой фазы (например диссоциация групп на п-ти -

силикаты)

- переход ионов какой-нить из фаз в другую и установление электрохимического равновесия

- поляризация п-ти при помощи внешнего источника

в двойном слое выделяют две абстрактные области: плотная часть (слой Штерна-Гельмгольца, существенны адсорбционные силы) и диффузную часть (слой Гуи-Чепмена, адсорбционных сил нет). Потенциал обычно отмеряют от потенциала жидкой фазы

20. Плотная и диффузная части ДЭС. Изменение потенциала в двойном электрическом слое для сильно и слабо заряженных поверхностей.

По схеме Штерна-Грэма плотная часть (слой Штерна-Гельмгольца) разделяют на две внутреннюю и внешнюю. Внутренняя – непосредственно вблизи заряженной пов-ти (поверхность+потенциалопределяющие ионы!!!), образована специфически адсорбирующимися ионами. Эти ионы частично или полностью дегидратированы. Внешнюю часть образуют гидратированные ионы, не проявляющие такой специфической адсорбции.

Рассмотрим изменение потенциала в диффузной области, приняв что в объеме дисперсионной среды он равен 0. (по Гуи-Чепмену)

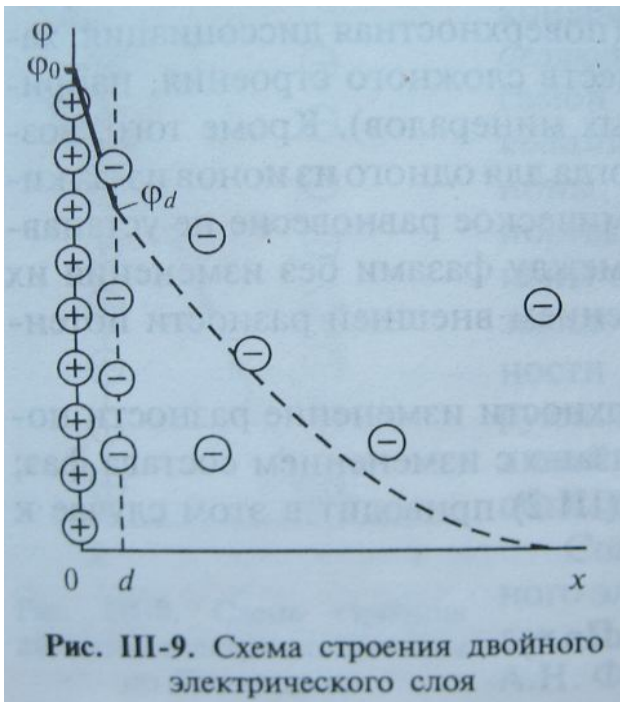


Рис. III-9. Схема строения двойного электрического слоя

Распределение концентрации ионов подчиняется распределению

Больцмана: $n_i = n_0 \exp(-\frac{W_i}{kT})$ т.е.

приближение идеального раствора
Другое приближение – величина W – чисто электростатическая, равна работе по переносу заряда из бесконечности в данную точку: $W_i = z_i e \phi(\bar{r})$

Концентрация противоположных ионов уменьшается до объемного значения, а коионов, наоборот, повышается., обеднение коионами и обогащение противоположными ионами приводит к избыточной плотности заряда: $\rho_V = \sum n_i z_i e$, связь объемной плотности заряда с потенциалом уравнением Пуассона:
 $\epsilon \epsilon_0 \nabla^2 \phi = -\rho_V$

Подставляя сюда выражение для n_i получим Ур-ие Пуассона-Больцмана:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum n_i z_i e n_{i0} \exp(-\frac{z_i e \phi(\bar{r})}{kT})$$

далее, что мы с этим делаем:

перепишем для плоского случая, градиент заменяется $\frac{d^2}{dx^2}$, потом симметричный электролит: $n_+ = n_-$, и сумма распадается на два слагаемых:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{z e n_0}{\epsilon \epsilon_0} [\exp(-\frac{z e \phi(x)}{kT}) - \exp(\frac{z e \phi(x)}{kT})].$$

Диффуры второго порядка.

Краевые условия: для границы диффузного слоя : $x=d$, $\phi = \phi_d$; $\phi'|_{x=d} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho_\delta$ - где

ρ_δ - плотность заряда диффузного слоя $\phi|_{x=\infty} = 0$, $\phi'|_{x=\infty} = 0$

Теперь надо забить первое интегрирование: для этого юаем следующее соотношение:

$$\phi' \phi'' = 0.5 \frac{d}{dx} (\phi')^2$$

$$\text{Тогда: } 0.5 (\phi')^2 = \frac{kT n_0}{\epsilon \epsilon_0} [\exp(-\frac{z e \phi(x)}{kT}) + \exp(-\frac{z e \phi(x)}{kT})] + \text{const}$$

Теперь юаем краевые условия:

$$\phi' = -\sqrt{\frac{2kT n_0}{\epsilon \epsilon_0} [\exp(\frac{z e \phi(x)}{kT}) - \exp(-\frac{z e \phi(x)}{kT})]}$$

подставляем сюда первое краевое условие и получаем

$$\rho_\delta = \epsilon \epsilon_0 \phi'|_{x=d} = -\sqrt{2 \epsilon \epsilon_0 kT n_0} [\exp(\frac{z e \phi_d}{2kT}) - \exp(-\frac{z e \phi_d}{2kT})]$$

теперь второе интегрирование:

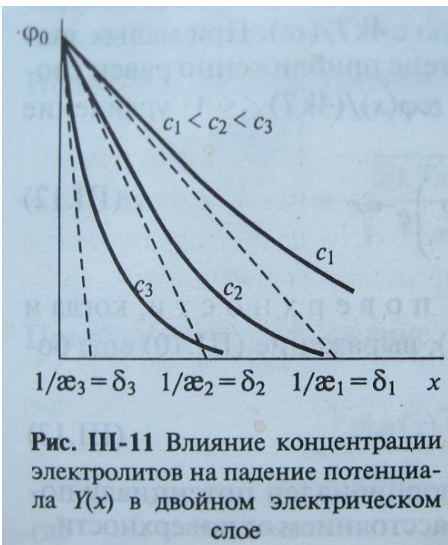
$$\int \frac{d(0.5y)}{sh(0.5y)} = \ln th(0.25y) + const$$

подставляем краевые условия

$$\ln \frac{th[\frac{ze\varphi(x)}{4kT}]}{th[\frac{ze\varphi_d}{4kT}]} = -\sqrt{\frac{2z^2e^2n_0}{\epsilon\epsilon_0kT}}(x-d)$$

или $th[\frac{ze\varphi(x)}{4kT}] = th[\frac{ze\varphi_d}{4kT}] \exp(-\alpha(x-d))$, где $\alpha^{-1} = \delta = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0kT}{2z^2e^2n_0}}$

теперь будем рассматривать поведение ф-ии фи от x на разных пределах ($\varphi_d = \varphi_0$):



$$\varphi(x) \approx \frac{4kT}{ze} th[\frac{ze\varphi_0}{4kT}] \exp(-\alpha x)$$

1. в случае слабозаряженной пов-ти. $\varphi_0 \ll 4kT/(ze)$, и выражении принимает вид $\varphi(x) \approx \varphi_0 \exp(-\alpha x)$, т.е потенциал пропорционален потенциалу п-ти и экспоненциально падает с расстоянием

2. для сильно заряженной п-ти: $\varphi_0 \gg 4kT/(ze)$, и

$$\varphi(x) \approx \frac{4kT}{ze} \exp(-\alpha x), \text{ т.е потенциал не зависит}$$

потенциала п-ти. Экранирование итак строение двойного электрического слоя определяется отношением потенциальной энергии притяжения ионов к пов-ти и кинетической энергией их теплового движения.

21. Влияние электролитов на строение ДЭС. Ионный обмен в дисперсных системах.

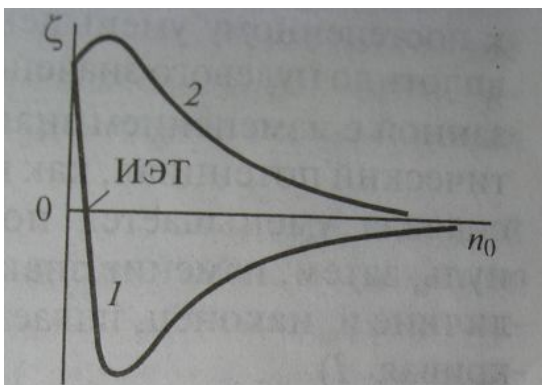


Рис. IV-13. Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролитов:

1 — индифферентных, содержащих специфически адсорбирующиеся противоions, и неиндифферентных, изменяющих знак φ_0 -потенциала; 2 — неиндифферентных, содержащих ионы того же знака, что и потенциал-определяющие

на структуру двойного электрического слоя влияет состав электролита характер изменения определяется способностью ионов к специфической адсорбции, зарядом концентрацией и т.д.

можно выделить два класса: индифферентные (не меняют φ_0) и неиндифферентные (меняют) наиболее легко замещаются ионы диффузного слоя

закономерности ионного обмена описываются Ур-ием Никольского:

$$\frac{\sqrt[3]{c_1}}{\sqrt[3]{c_2}} = k_{12} \frac{\sqrt[3]{a_1}}{\sqrt[3]{a_2}}$$

лиотропные ряды — ряда ионов с убывающей адсорбционной способностью более высокая адс.способность — у больших, они легче поляризуются

аниониты – дисперсные системы, состоящие из анионов окруженных диффузным слоем, катиониты – из катионов. Эти ионы способны к обмену.

Электрокинетический потенциал ζ – потенциал некоторой плоскости, граница скольжения, лежит в пределах диффузного слоя. меньше ϕ_0 . Начиная с этой плоскости скольжения, начинается резкий скачок ε/η (электрическая проницаемость/вязкость)

Индифферентные электролиты не меняют ϕ_0 , но меняют ζ . Такие ионы не содержат ионов входящих в состав решетки или изоморфных им.

Сильно адсорбирующиеся ионы могут вызвать перезарядку пов-ти. (ζ меняет знак, ИЭТ)

Неиндифферентные электролиты – способны менять ϕ_0 , обычно это те ионы, которые входят в состав решетки

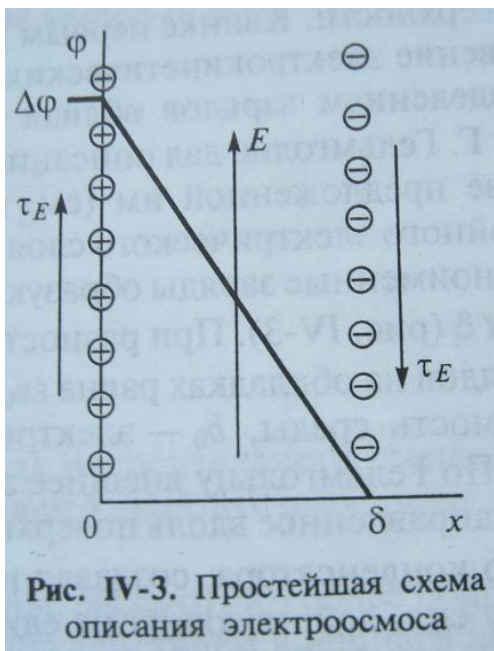
А) ионы того же знака, что и потенциалопределяющие. Растет ϕ_0 и сжимается двойной слой.

Б) ионы противоположного знака – приводят к перестройке двойного слоя, уменьшение ϕ_0 , потом перезарядка п-ти.

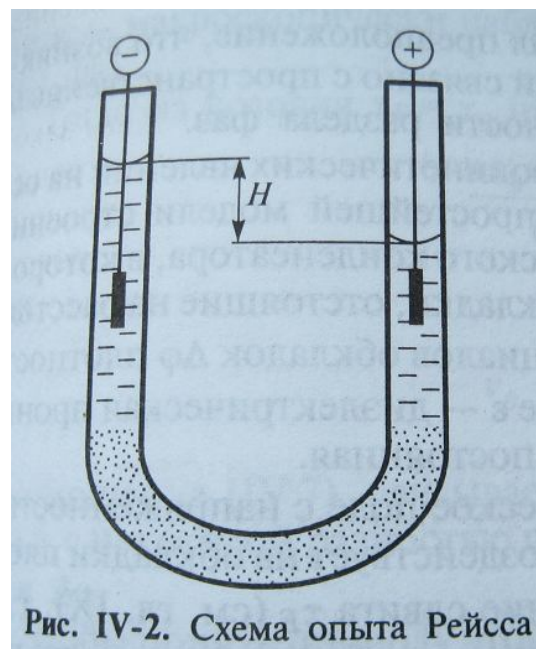
Изоэлектрическая точка определяется по электрокинетическим эффектам, а есть еще и изоионная точка, то значении pH, при котором одинаково число ионизированных кислотных и основных групп макромолекул.

При адсорбции анионов изоэлектрическая точка смещается в кислую, а изоионная в щелочную область. Для катионов наоборот

22. Электрокинетические явления. Вывод уравнения Гельмгольца-Смолуховского для электрофореза.



Один из видов процессов переноса в дисперсных системах – перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием приложенной разности потенциалов – электроосмос. Явление,



противоположное электроосмосу – электрофорез – движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле.

Есть еще и обратные к этим явлениям (возникновение тока при движении частиц) Рассмотрение в приближении модели Гельмгольца:

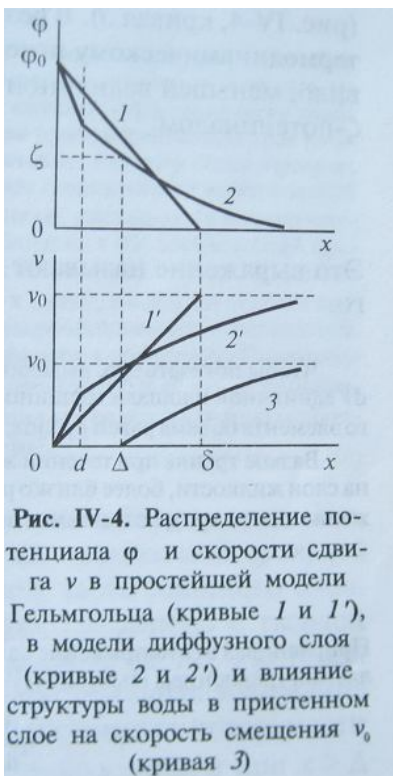


Рис. IV-4. Распределение потенциала φ и скорости сдвига v в простейшей модели Гельмгольца (кривые 1 и 1'), в модели диффузного слоя (кривые 2 и 2') и влияние структуры воды в пристенном слое на скорость смещения v_0 (кривая 3)

Тупой двойной слой, как конденсатор. Внешнее поле направленное вдоль пов-ти воздействует на конденсатор, создавая в нем напряжение сдвига τ_E (как в реологии), напряжение сдвига равно: $\tau_E = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi E}{\delta}$

Скорость взаимного смещения фаз определяется условием равенства τ_E и силы вязкого сопротивления среды: $\tau_\eta = \tau_E = \eta \frac{dv}{dx}$ Считая, что dv/dx - постоянна во

всем зазоре толщиной δ : $\frac{dv}{dx} = \frac{v_0}{\delta}$, и в итоге из равенства

$\tau_\eta = \tau_E$ получаем:

$$v_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi E}{\eta} - \text{связывает скорость относительного}$$

смещения фаз и разность потенциалов в двойном электрическом слое. Но на практике вблизи пов-ти за счет сил адгезии существует не- или мало подвижный слой дисперсионной среды некоторой толщины (в движение вовлекается не весь двойной слой) в

результате разность потенциалов $\Delta\varphi$ не равна φ_0 , а определяется меньшей величиной - ζ - так называемый дзета потенциал, или электрокинетический.

Ур-ие Гельмгольца-Смолуховского: $v_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta}$

. Начиная с этой плоскости скольжения начинается резкий скачок ε/η (электрическая проницаемость/вязкость)

Для электрофореза скорость в первом приближении описывается тем же выражением. Однако она зависит еще и от радиуса частиц и др. факторов. Для $etnf$ dd одится поправочный коэф-т k_1 (меняется для сферических частиц от 2/3 для малых по сравнению с толщиной ионной атмосферы частиц до 1 для крупных)

24. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на электрокинетический потенциал. Строение мицелл гидрофобных зольей.

Электрокинетический потенциал ζ - потенциал некоторой плоскости, граница скольжения, лежит в пределах диффузного слоя. меньше φ ноль. Начиная с этой плоскости скольжения начинается резкий скачок ε/η (электрическая проницаемость/вязкость)

Индифферентные электролиты не меняют φ_0 , но меняют ζ . Такие ионы не содержат ионов входящих в состав решетки или изоморфных им.

Сильно адсорбирующиеся ионы могут вызвать перезарядку пов-ти. (ζ меняет знак, ИЭТ)

Неиндифферентные электролиты - способны менять φ_0 , обычно это те ионы, которые входят в состав решетки

А) ионы того же знака, что и потенциалопределяющие. Растет φ_0 и сжимается двойной слой.

Б) ионы противоположного знака – приводят к перестройке двойного слоя, уменьшение φ_0 , потом перезарядка п-ти.

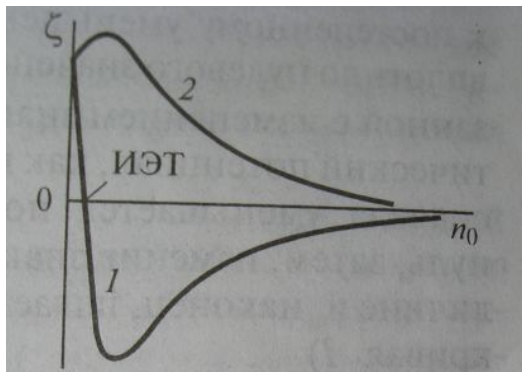


Рис. IV-13. Зависимость ζ -потенциала от концентрации электролитов:

1 — индифферентных, содержащих специфически адсорбирующиеся противоионы, и неиндифферентных, изменяющих знак φ_0 -потенциала; 2 — неиндифферентных, содержащих ионы того же знака, что и потенциалопределяющие

Изоэлектрическая точка определяется по электрокинетическим эффектам, а есть еще и изоионная точка, то значения pH, при котором одинаково число ионизированных кислотных и основных групп макромолекул.

При адсорбции анионов изоэлектрическая точка смещается в кислую, а изоионная в щелочную область. Для катионов наоборот

Строение мицелл гидрофобных золей.

- нейтральные образования, содержащие как дисперсную фазу, так и ионы, составляющие двойной электрический слой. Состоит из агрегата, потенциалопределяющих ионов (вместе это ядро мицеллы), потом идет слой противоионов (это частица) и еще немного противоионов в неподвижной дисперсной среде (это уже вся мицелла)

заряд влияет на форму макромолекулы – если макромолекула это рыхлое образование, то дисперсионная среда может просачиваться

сквозь нее, а если плотный то фиг, это уже почти как обычные коллоидные частицы

25. Броуновское движение в коллоидных системах. Теория Эйнштейна - Смолуховского.

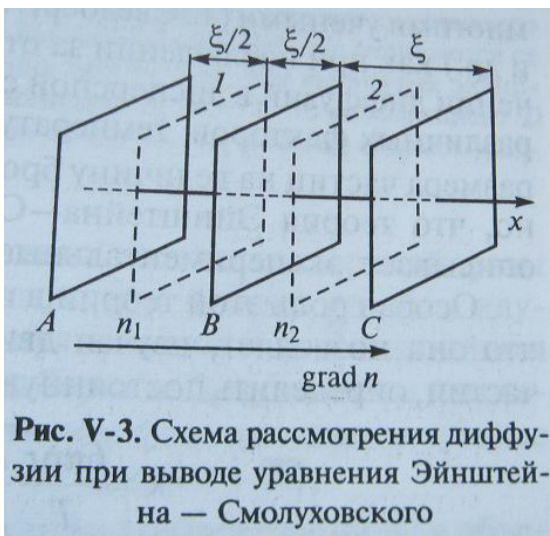


Рис. V-3. Схема рассмотрения диффузии при выводе уравнения Эйнштейна — Смолуховского

хаотичное движение частиц дисперсной фазы обусловлено ударами молекул дисперсионной среды о поверхность частиц. Можно спроектировать смещение каждой частицы за определенный промежуток времени на произвольную ось x. общее смещение всех частиц = 0 (если нет потоков или градиентов концентраций) для характеристики интенсивности броуновского движения частиц дисперсной фазы нужно все усреднить –

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \Delta x_i^2}$$

Сопоставим тепловое движение отдельных частиц в отсутствие градиента концент-ий частиц

дисперсной фазы с их коллективным движением под д-вием такого градиента в процессе диффузии.

(См. Рис.) За время Δt из 1 объема во 2 ч/з пл-ть B пройдет $1\sqrt{2}n_1\xi$ частиц, а из 2 в 1 - $1\sqrt{2}n_2\xi$. Результирующий поток составит: $j_d = ((n_1 - n_2)/2 \Delta t) * \xi$. При этом $dn/dx = (n_1 - n_2)/\xi$

Сопоставляя с 3-ном Фика ($j_d = -D * dn/dz$), получаем

$\xi^2 = 2D\Delta t$ - соотношение Эйнштейна-Смолуховского. Таким образом через коэффициент диффузии связываются микро и макроскопические описания диффузии. Также эти два товарища разработали теорию флуктуаций. Из этого Ур-я находят k , а потом число авогадро.

26. Седиментационно-диффузионное равновесие, определение числа Авогадро.

частицы дисперсной фазы оседают (или всплывают) под действием силы тяжести (седиментация) и диффузионные процессы.

Рассмотрим сначала седиментацию.

На сферическую частицу действует сила тяжести минус архимедова сила:

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_0)$$

с другой стороны по закону Стокса скорость оседания частиц равна: $v = \frac{F}{6\pi\eta r}$

диффузия: Нернст сказал, что: $F_D = -\frac{1}{N_A} \frac{d\mu}{dz} = -kT \frac{d \ln n}{dz}$

тут нужно рассмотреть потоки (седиментационный и диффузионный)

$$j_s = \frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)n}{3B} \quad j_D = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dz} = -D \frac{dn}{dz} - \text{первый закон Фика}$$

из этой формулы видно, что размер частиц связан с коэффициентом диффузии. Когда градиент концентрации постоянен во времени – стационарная диффузия, а когда он меняется – нестационарная, описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Седиментационно-диффузное равновесие.

Скорость седиментации возрастает с ростом размера частиц, а диффузия падает. А для частиц средних размеров возможно уравнивание процессов диффузии и седиментации $j_s + j_d = 0$, когда эти потоки скомпенсируют друг друга

$$\frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)n}{3B} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dz} \quad (\text{или } kT d \ln n / dz = -m_e g)$$

Интегрирование дает: $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)z}{3kT}\right)$, такое же уравнение применимо

и к газам – там оно называется барометрической формулой Лапласа (n заменяется на p)

Условие седи-диф равновесия на основе ТМД подхода:

$$\mu(z) + N_A m_e g z = \text{const}$$

$$\mu(z) = \mu_0 + RT \ln n(z)$$

$$N_A m_e g z + RT \ln n(z) = RT \ln n_0$$

Используя последнее Ур-ние Перрен на основании экспериментальн изучения распредел частиц по высоте в суспензии рассчитал k и N_A

27. Седиментационный анализ дисперсных систем.

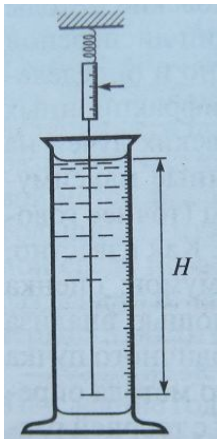


Рис. V-14. Простейший седиментометр



Рис. V-15. Кривая накопления для монодисперсной системы

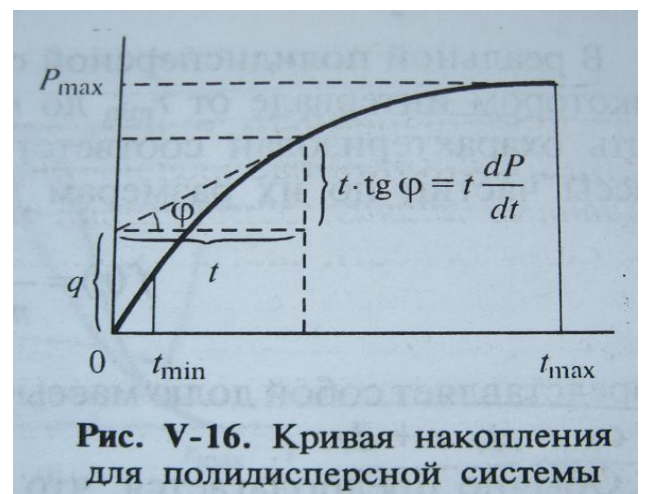
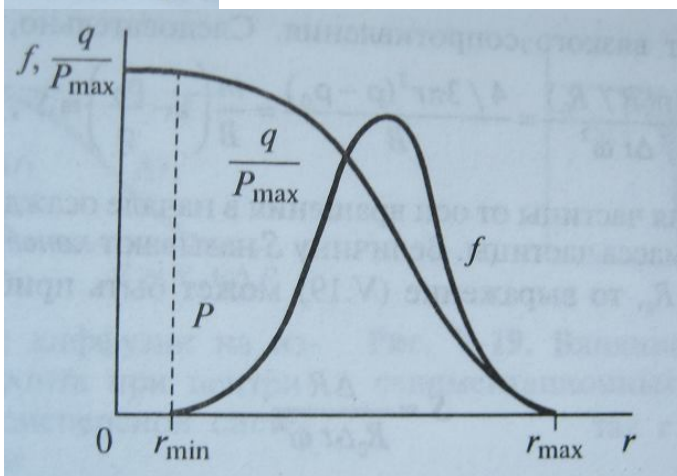


Рис. V-16. Кривая накопления для полидисперсной системы

Тут все из 26+

Скорость оседания частиц пропорциональна квадрату их радиуса.. для монодисперсной системы зависимость веса осадка от времени представляет собой прямую:

$$P = c \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right) v S g t, \text{ процесс продолжается пока не осядут все частицы.}$$

=> на кривой будет излом, по нему определяют размер частиц.

В реальной системе размер частиц распределен в некотором интервале, а состав осадка будет описываться некой функцией распределения: $f(r) = \frac{1}{m_{\max}} \frac{dm(r)}{dr}$ - и

представляет собой долю массы частиц с радиусом от r до $r+dr$. Обычно принимается что частицы разного радиуса осаждаются независимо, со скоростями $v(r)$. Таким образом при осаждении скорость непрерывно меняется, а график представляет собой гладкую кривую. На этой кривулине можно выделить участок линейного роста и участок конечного постоянного веса. Соответственно строятся интегральные кривые распределения q/P_{\max} (q - отрезок на оси ординат, отсекаемый касательной к графику P от t) и дифференциальные кривые

$$f(r) = \frac{1}{P_{\max}} \frac{dq(r)}{dr} /$$

28. Диффузия в коллоидных системах. Связь коэффициента диффузии с размером частиц.

См. 26

29. Оптические методы исследования дисперсных систем.

В основном – рассеяние света на дисперсных системах

- измерение мутности (абсорбциометрия, турбидиметрия)
- интенсивность рассеянного света (нефелометрия)
- рассеяние (дифракция) на отдельных частицах (ультрамикроскопия)

Рэлеевское рассеяние – рассеяние света на флуктуациях концентрации

На частицах с размерами \ll длины волны падающего света.

Опалесценция – когда свет падающий на частицу излучается ее повторно, но в отличных от исходного направлениях. Эффект Тиндала – луч света в мутном р-ре становится видимым.

Условия рассеяние по Рэлею:

- рассеивающие частицы малы, их форма изометрична, размер самых крупных \ll длины волны падающего света
- частица не окрашены, не проводят тока и оптически изотропны.
- их концентрация мала, т.е расстояние между ними \gg длины волны
- объем системы мал – забиваем на вторичное излучение.

Рассеяние света связано с возникновением переменного дипольного момента, в плоскости поляризации световой волны.

При рэлеевском рассеянии рассеянный свет поляризован.

Интенсивность прошедшего света подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. $I = I_0 \exp(-kx)$

$\varepsilon = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$ - коэффициент экстинкции.

При рассеянии на более крупных частицах проявляются следующие фишки: цвет рассеянного излучения меняется в зависимости от угла наблюдения, усложняется картина поляризации и прочее дерьмо.

30. Гомогенное и гетерогенное образование зародышей новой фазы при фазовых переходах (теория Гиббса-Фольмера).

гомогенное образование зародышей (по Гиббсу-Фольмеру)

термодинамика: при образовании новой частицы образуется новая поверхность и соответственно затрачивается работа $4\pi r^2\sigma$. Т.к. при образовании частиц система переходит из метастабильного в более стабильное состояние, то химический потенциал снижается (куда ж без этого). Разность потенциалов старой и новой фаз x -ует отклонение системы от стабильного состояния. Таким образом, работа

по созданию зародыша новой фазы записывается как: $w = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\mu_{old} - \mu_{new}}{V_m}$. У

этой хитрой кривой должен быть максимум при $r = r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{old} - \mu_{new}}$, частицы с таким

радиусом называются критическими зародышами новой фазы. Смысл таков : если

радиус зародыша меньше критического, то ему прикольной растворится, а если больше – то он будет расти. Если в эту хитрую формулу для W подставить этот критический радиус, то можно получить. Что: $W_c = \frac{1}{3} \sigma S_c \cdot W_c = \frac{1}{2} (\mu_{old} - \mu_{new}) \frac{V_c}{V_m}$

Вообщем получается, что для гомогенного образования нужно большое пересыщение. Примеры: конденсация пересыщенного пара, кристаллизация из раствора или расплава.

Гетерогенное образование.

Гомогенное – там где нет поверхностей, на которых может начинать собираться новая фаза – типа стенки, частицы и тому подобное

Нужно смотреть равновесие этого зародыша на пов-ти со средой. Если это капля

с краевым углом – то Ур-ие Юнга: $\cos \theta = \frac{\sigma_{ТЖ} - \sigma_{ЗТ}}{\sigma_{ЗЖ}}$

Тут параметром, определяющим будет растворятся зародыш или расти – радиус кривизны пов-ти

Как и для гомогенного случая можно записать, что $W_c = \frac{1}{2} (\mu_{old} - \mu_{new}) \frac{V_c}{V_m}$

Работа гетерогенного образования критического зародыша равна гомогенной работе умноженной на отношение объемов усеченно-сферического и полного сферического зародышей: $W_c^{zem} = f(\theta) W_c^{zom} = 0.25 W_c^{zom} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$

Из этой формулы следует, что при идеальном смачивании ($\theta = 0$) образование новой фазы может происходить при малых пересыщениях, если поверхность шероховатая – то это еще лучше, в углублениях они очень хорошо образуются – т.к. их размер мал, у угол такой, как у больших зародышей.

Немного о кинетике:

Для возникновения зародышей системе нужно перейти через потенциальный барьер (флуктуации). Соответственно чем он выше, тем меньше вероятность.

Процессы роста: диффузионный (скорость лимитирована диффузией) и кинетический (медленные процессы на пов-ти)

Кинетический режим роста характерен для кристаллизации- там куча всяких дислокаций и дефектов.....

31. Методы получения и очистки дисперсных систем.

Лиофильные – мицеллообразование.

Получение лиофобных:

1. Химические методы

- Восстановительные реакции (получение зольей золота и серебра)
- окислительные реакции. Широко распространены в природе. Образование зольей серы из сероводорода, выветривание железистого силиката с обр-нием гидрозольей гидроксида Fe(3) и кремнекислоты

- Гидролиз солей с обр-нием гидрозольей

- Обменные реакции. Получать при высоком пересыщении. Так получаю т золи берлинской лазури, сульфидов, оловянной кислоты.

- Выделение газовой фазы. Для получения пенобетонов. В хлебопекарном деле.

2, Физико-химические

- Изменение температуры (поликристаллические материалы в металлургии

- Изменение давления , состава растворителя.

- Конденсационные методы.

32. Лиофильные коллоидные системы. Термодинамика самопроизвольного диспергирования по Ребиндеру-Щукину.

Лиофильные коллоидные системы – т.д. равновесны, низкие значения межфазного натяжения

Образование частиц дисперсной фазы сопровождается ростом поверхностной энергии и ростом энтропии(-TdS)

Оценим прирост энтропии при образовании дисп.системы. N1-число частиц N2-число мол.растворителя. тогда энтропия смешения будет равна:

$$\Delta S = R(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}), \text{ т.к. } N_1/N_2 \ll 1 \text{ то эту шнягу можно переписать}$$

как:

$$\Delta S \approx kN_1 \ln \frac{N_2}{N_1}, \text{ а общее изменение свободной энергии: } \Delta F = 4\pi r^2 \sigma N_1 - T\Delta S$$

$$\text{или } \Delta F \approx 4\pi r^2 \sigma N_1 - \beta k T N_1, \text{ где } \beta \approx \ln \frac{N_2}{N_1}$$

условие т.д. выгоды образования дисперсной среды примет вид: $4\pi r^2 \sigma < \beta k T$

т.е если межфазное натяжение малоЮ, то возможно самопроизвольное отщепление частиц от макрофазы с образованием коллоида.самопроизвольное диспергирование. Соответственно можно ввести критическую σ_c , до которой возможен самопроизвольный процесс.

$$\sigma \leq \sigma_c = \beta k T / 4\pi r^2 = \beta k T / \alpha d^2$$

Образование равновесной коллоидно-дисперсной системы возможно при учлоии, что $d_m \gg b$, В обл-ти $d_m > (5-10)b$. Тогда критерий по Ребиндеру Щукину

$$RS = d_m/b = \sqrt{(\beta k T / \alpha b^2 \sigma)} \geq 5-10$$

Для лиофобных систем все наоборот.

33. Мицеллообразование в водных и неводных средах. Термодинамика мицеллообразования.

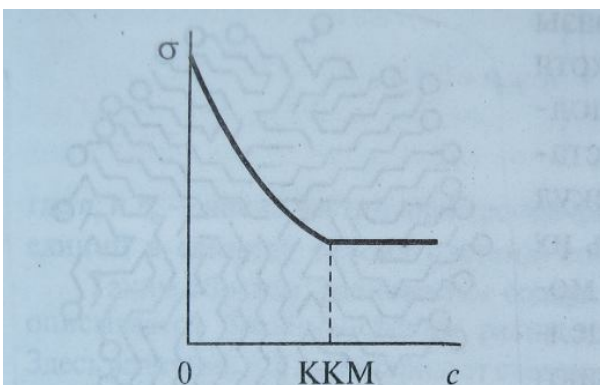


Рис. VI-4. Изотерма поверхностного натяжения для водных растворов мицеллообразующих ПАВ

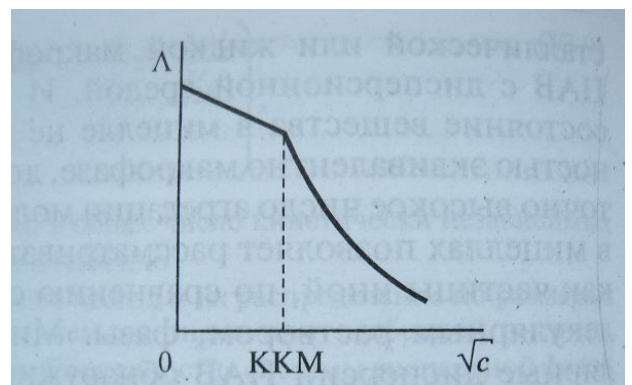


Рис. VI-5. Концентрационная зависимость эквивалентной электрической проводимости водных растворов ионогенных ПАВ

Мицеллы – важнейший представитель лиофильных дисперсных систем. Представляет собой ассоциат из десятков – сотен молекул ПАВ. При этом если среда полярная, то углеводородные хвосты образуют жидкое ядро мицеллы, а полярные группы торчат наружу. В неполярных растворителях – наоборот, из-за гидрофильности оболочки, поверхностное натяжение оказывается сниженным и их образование д. выгодно. + углеводородные хвосты экранируются от контакта с водой, что есть гуд. у мицелл есть свой некий оптимальный размер, в очень конц. Растворах они могут терять сферическую форму и вытягиваться или вообще черте как колбасится. образование мицелл начинается только после определенной концентрации ПАВ – ККМ (критическая концентрация мицеллообразования)

Термодинамика.

Концентрация ПАВ в р-ре: $c_0 = c_M + mc_{миц}$, где m – число молекул в мицелле.

$m(\text{ПАВ}) \rightleftharpoons \text{ПАВ}_m$, можно записать константу равновесия: $c_{миц} = K_{миц} c_M^m$, $K_{миц}$ – константа мицеллообразования. можно ввести величину “степень мицеллообразования”:

$\alpha = \frac{mc_{миц}}{c_0}$, до ККМ она равна 0, после ККМ = 1. запишем

изменение энергии Гипса: $\Delta G = -\frac{RT}{m} \ln K_{миц}$. Отметим, что ККМ отвечает

экспериментально определяемую концентрацию мицелл $c_{миц}^*$, тогда $K_{миц} = \frac{c_{миц}^*}{(ККМ)^m}$,

тогда $\Delta G = -\frac{RT}{m} (\ln c_{миц}^* - m \ln ККМ)$, если забыть на первое слагаемое – типа маленькое, то $\Delta G \approx RT \ln ККМ$, для энтальпии мицеллообразования

$\Delta H_{миц} = \frac{d(\frac{\Delta G}{T})}{d(\frac{1}{T})} = -RT^2 \frac{d \ln ККМ}{dT}$. Эта энтальпия обычна мала и чуть-чуть

положительна, т.к. объединение молекул сопровождается уменьшением энтропии, то существует еще один фактор энтропийной природы. Дальше левизна. Выход молекул ПАВ в адсорбционный слой сопровождается ростом энтропии за счет разрушения айсберговых структур вокруг углеводородных хвостов ПАВ.. также объединение хвостов ПАВ в мицеллу ведет к росту энтропии за счет разрушения структуры воды. Еще мицеллы образуются в основном выше определенной температуры, называемой точкой крафта. При высоких температурах мицеллы тоже не спешат образовываться. С ростом концентрации ПАВ мицеллы начинают изменяться: сферические мицеллы => анизометрически => ленточные => гель => кристаллы

34. Мицеллообразование и солюбилизация в прямых и обратных мицеллах. Микроэмульсии.

Солюбилизация – включение в состав мицеллы третьего компонента, нерастворимого или слаборастворимого в дисперсионной среде.

Прямая с. – водные р-ры

Обратная с. – углеводородные.

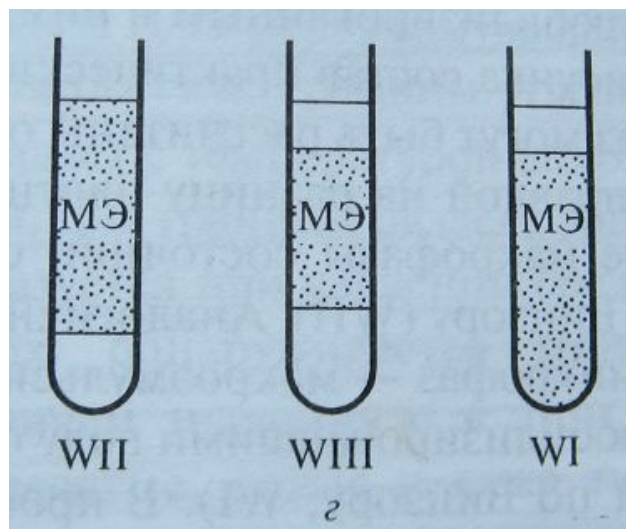
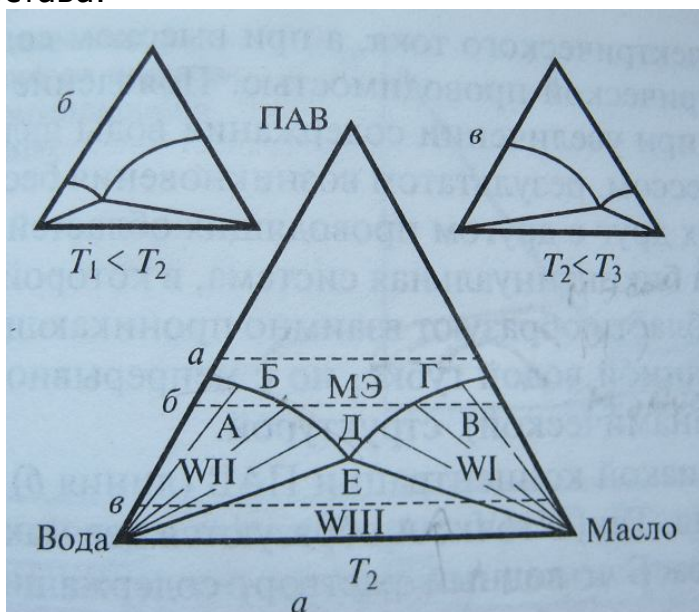
Величина сольubilизации: $s = \frac{N_{col}}{N_{mic}}$ для сферических мицелл коэффициент

сольubilизации примерно постоянен, а вот при дальнейшем росте концентрации пав происходит резкое повышение сольubilизации, причем анизометрические мицеллы снова превращаются в сферические.

Температурная зависимость сольubilизации описывается уравнением

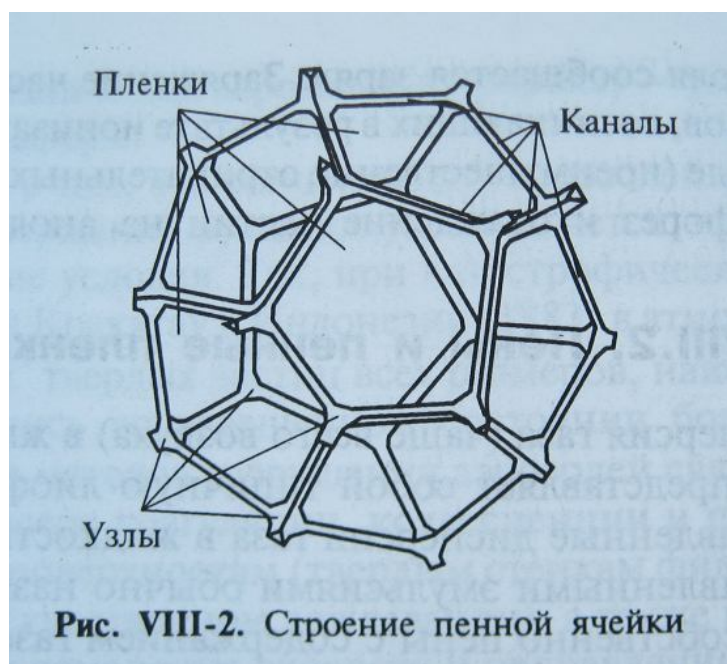
$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta H_{col}}{RT^2}$$

сольubilизация полярных органических веществ происходит несколько по другому – эти молекулы встраиваются в структуру мицеллы наряду с мицеллообразующими ПАВами, в результате получаются мицеллы смешанного состава.



Микроэмульсии вода-ПАВ-углеводород

35. Пены. Получение и строение. Устойчивость пен. Основные применения.



пены – дисперсия газа в жидкой среде, типичная лиофобная система. Кратность пены – отношение объема пены к объему содержащейся в ней жидкости. Идеализированной формой пены является пентагон-додекаэдр, однако такие фигуры не могут полностью замостить все пространство. Ребрами пенной ячейки служат каналы Гипса-Плато. Имеют вогнутую форму. В один канал может сходиться только три пленки. Две причины – капиллярное давление над вогнутой поверхностью и пониженное давление в канале.

В вершинах этих пентагондодекаэдров сходятся по 4 канала.

Правила Плато:

-три пленки образуют канал, четыре- вершину.

Разрушение пены – утоньшение и прорыв пленок, изотермическая перегонка газа от мелких пузырьков к крупным, вытекание жидкости из каналов (сенерезис)

Все пены со временем разрушаются.

Применение: флотация руд, пожаротушение, разрушение пены (перегретый пар, ультразвук, павы, имеющие большую активность, чем пенообразователи, но не способствующие стабилизации)

36. Эмульсии. Классификация эмульсий. Методы определения типа эмульсий. Основные применения.

Эмульсии – дисперсии жидкостей в жидких дисперсных системах. Они могут быть очень близки по св-вам к лиофильным системам.

Классификация:

-прямая эмульсия (капельки неполярной жидкости в полярной (воде))

- обратной (наоборот)

может наблюдаться обращение фаз эмульсий.

Различают еще разбавленные (до неск % дисперсной фазы) и концентрированные

Определение типа эмульсии- по электропроводности (у прямой на много десятичных порядков больше, чем у обратных), способность растворять полярные и неполярные красители.

Применение: смазочно-охлаждающие жидкости, процессы полимеризации, разрушение эмульсий в нефтедобыче, получение и переработка пищевых продуктов (молоко, сливочное масло),

37. Стабилизация эмульсий и обращение фаз. Принцип подбора эмульгаторов. Коалесценция в эмульсиях.



Рис. VIII-11. Стабилизация прямых (а) и обратных (б) эмульсий с помощью ПАВ

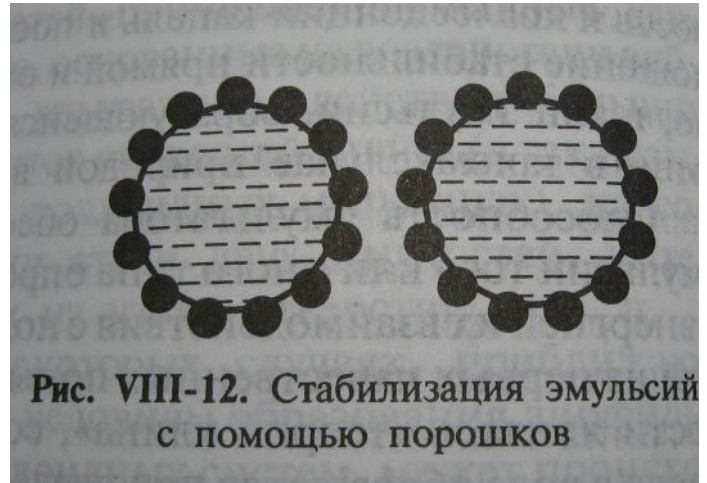


Рис. VIII-12. Стабилизация эмульсий с помощью порошков



Рис. VIII-10. Возникновение и стабилизирующее действие микроэмульсий

Самоземульгирование жидкостей. – когда на границе двух жидких фаз сильно адсорбируется пав, это приводит к резкому снижению поверхностного натяжения и самодиспергированию. Или если пав растворимо в обеих средах (дисперсной фазе и дисперсионной средой), тогда происходит перенос пав через межфазную границу, что приводит к образованию кусков микроэмульсий, стабилизирующих систему. Обращение фаз. Если эмульсия получается механическим эмульгированием ~одинаковых по объему фаз, то образуется две эмульсии (прямая и обратная), однако выживает та, которая имеет большую устойчивость к коалесценции капель и их слипанию. Роль стабилизаторов эмульсий. Определяется строением пав и энергией

взаимодействия с полярной и неполярной средами (теории клина)

Правило Банкрофта: при эмульгировании дисперсионной средой становится жидкость, в которой молекулы пав лучше растворимы. Т.е. водорастворимые павы стабилизируют прямые эмульсии, а маслорастворимые – обратные. Гидрофильно-липофильный баланс.

Большие ГЛБ – стабилизаторы прямых эмульсий, самые высокие – мицеллообразующие, малые значения ГЛБ – стаб.обратные.

Есть еще стабилизация тонкодисперсными порошками: если порошок ограниченно избирательно смачивается. Порошки стабилизируют ту фазу, которая хуже избирательно смачивает частицы. Это типа структурно-механический барьер.

Коалесценция. – слияние частиц. Характерны для концентрированных эмульсий. Изотермическая перегонка., идет много медленнее чем в пенах, т.к. небольшие значения межфазной энергии, малая разница химпотенциалов, меньшая взаиморастворимость жидкостей.

38. Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем.

Устойчивость лиофобных (т.д. неравновесных) систем – способность противостоять процессам ведущим к изменению строения, дисперсности, распределения частиц по размерам.

Седиментативная ус-ть – устойчивость системы против оседания под действием силы тяжести

Агрегативная ус-ть – способность противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной энергии поверхности раздела фаз.

Процессы, приводящие к разрушению дисперсных систем: изотермическая перегонка (мелкие частицы разрушаются и переходят к более крупным), коалесценция (слияние частиц), коагуляция (агрегирование частиц при их слиянии)

Устойчивость заметно зависит от концентрации дисперсной фазы и характера взаимодействий

При малых концентрациях – большая роль у теплового движения (и стаб. И дестабилизирующие роли) в определенных условиях тепловое движение противостоит агрегированию частиц. – это для свобододисперсных систем. Е.г. для лиофобных тепловое дв. Наоборот обеспечивает процессы коагуляции.

Связнодисперсные системы (типа гели, где агрегирование приводит к созданию пространственной сетки частиц)

40. Тонкие пленки: пенные и эмульсионные. Природа устойчивости.

Тонкие пленки – сближение двух объемов фазы 1, разделенных прослойкой фазы 2. (это двусторонняя симметричная пленка). Утоньшение такой пленки – перетекание части среды из пленки в объемную фазу 2. факторы устойчивости пленки как т.д. так и кинетические.

Т.д. устойчивость – перекрытие поверхностей разрыва фаз.(???)

Изменение энергии системы при уменьшении толщины пленки – результат действия избыточного давления (расклинивающего). Это такое давление, которое надо приложить к поверхностям, ограничивающим пленку, чтобы ее толщина оставалась постоянной и могла быть обратимо изменена в т.д. равновесном процессе.

$\Pi = -\frac{dF_{III}}{dh}$. Это давление может быть как положительным так и отрицательным

(если дисперсионная среда – вакуум или воздух). Молекулярная составляющая расклинивающего давления – межмолекулярное притяжение.

Есть еще Ионно-электростатическая составляющая.

Пенные пленки – пленки, разделенные каналами гиббса-плато

Устойчивость этих пленок – капиллярное давление = расклинивающему., избыточное натяжение пленки отрицательно

Факторы устойчивости:

- эффективная упругость пленок. Обратимая деформация пленки – молекулы пав вылазят на пов-ть из объема и увеличивается поверхностное натяжение(эффект Гиббса)

если равновесия нет, (из объема пав не успевают добраться до пов-ти) то эффект Марангони-Гиббса.

- электростатическое отталкивание частей двойных электрических слоев (Ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления по Дерягину)

- гидродинамическое сопротивление прослойки среды вытекания (кинетический фактор)

41. Структурно-механический барьер по Ребиндеру как фактор устойчивости дисперсных систем.

Структурно-механический барьер – связан с образованием на границе раздела фаз адсорбционных слоев низко и высокомолекулярных пав, лиофилизирующих пов-ть. Повышает устойчивость прослоек дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы.

Возникает при адсорбции молекул пав, способных к образованию гелеобразного структурированного слоя на межфазной границе. (гликозиды, белки, производные целлюлозы и др. т.н. защитные коллоиды) За счет чего устойчивость:

- наличие повышенной вязкости и механической прочности этих слоев – сопротивление деформации и разрушению

- лиофильность наружной части межфазного слоя – плавность перехода от дисперсной фазы к дисперсионной среде.

При сближении частиц происходит перекрытие лиофильных слоев и возникает отталкивание энтропийной природы – стерический фактор стабилизации. (осн. часть стр.-мех.эфф.)

Таким образом стр-мех барьер = сумма тд, кинетических и структурных особенностей межфазных слоев.

42. Коагуляция гидрофобных коллоидов электролитами. Теория ДЛФО.

ДЛФО. Теория электрического фактора устойчивости, электростатическое взаимодействие диффузных слоев. Базируется на сопоставлении межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде и электростатического взаимодействия диффузных ионных слоев с учетом теплового движения частиц дисперсной фазы. Вблизи заряженной пов-ти- диффузный слой, там тысяч противоионы, потенциал падает от значения φ_d на границе адсорбц. Слоя, до 0 на бескончности. Если два таких слоя находятся друг относительно друга – то вид потенциала похож на кусок параболы.

Потенциал в центре зазора: $\varphi(0.5h) = 2\varphi_1(0.5h) = \frac{8kT}{ze} \operatorname{th}\left[\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right] \exp(-0.5\alpha h)$

Избыточная плотность заряда: $\rho_v(0.5h) = -2zen_0sh \left[\frac{ze\varphi(0.5h)}{kT}\right] \approx -2 \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi(0.5h)}{kT}$

Электростатическая часть расклинивающего давления :

$$P_{el} \approx -0.5 \rho_v(0.5h) \varphi(0.5h) \approx 64 n_0 kT \left(\operatorname{th}\left[\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right] \right)^2 \exp(-0.5\alpha h)$$

Таким образом строение диффузной части двойного Эл.слоя описывает электростатическая часть расклинивающего давления от толщины пленки.

Для слабозаряженной п-ти: $\Pi_{el} \approx \frac{4z^2 e^2 n_0 \varphi_0^2}{kT} \exp(-\alpha h)$, когда $\varphi_0 < \frac{4kT}{ze}$

Для сильнозаряженной пов-ти: $\Pi_{el} \approx 64n_0 kT \exp(-\alpha h)$, соответственно $\varphi_0 > \frac{4kT}{ze}$

Эти составляющие положительны => соответствуют отталкиванию., молекулярные составляющие отрицательны – они за притяжение.

Если их сложить, то получатся следующие выражения для Π и dF :

$$\Pi \approx 64n_0 kT \left(\operatorname{th} \left[\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right] \right)^2 \exp(-\alpha h) - \frac{A^*}{6\pi h^3}$$

$$\Delta F \approx \frac{64n_0 kT}{\alpha} \left(\operatorname{th} \left[\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right] \right)^2 \exp(-\alpha h) - \frac{A^*}{6\pi h^2}$$

это все кривулины, исходящие из –бесконечности, имеют максимум выше нуля, потом спускаются ниже нуля, где лежит второй минимум.

Теперь рассмотрим устойчивость дисперсных систем, стабилизированных диффузными ионными слоями. Тут нужно сравнивать энергетический барьер с kT . Увеличение концентрации электрлита приводит к постепенному уменьшению и исчезновению этого барьера=> потеря устойчивости будет при $\Delta F_{\max} S_{\text{eff}} \leq kT$. Т.е

барьер исчезает, дельта F =0, производная $\frac{d(\Delta F)}{dh} = 0$, откуда получаем h критическое.

Для сильнозаряженных частиц критическая концентрация обратно пропорциональна заряду противоиона в шестой степени.

Для слабозаряженной – обратно пропорционально заряду в квадрате.

Вобщем теория ДЛФО объясняет закономерности коагуляции гидрозолей электролитами.

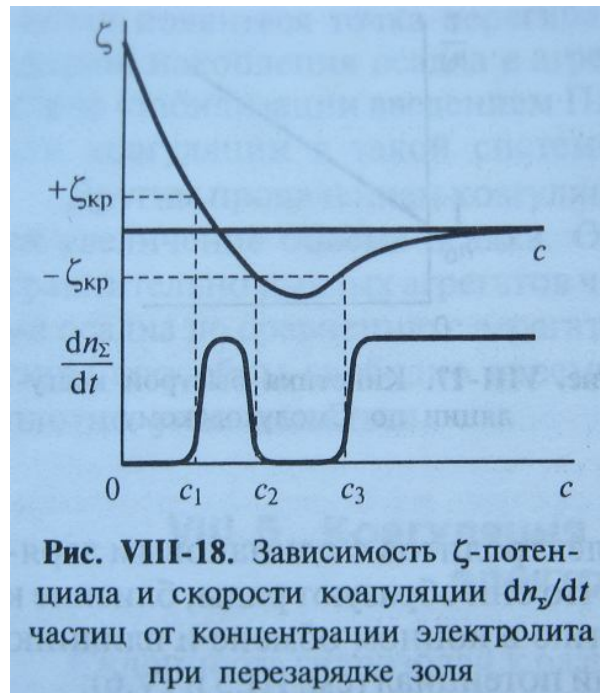
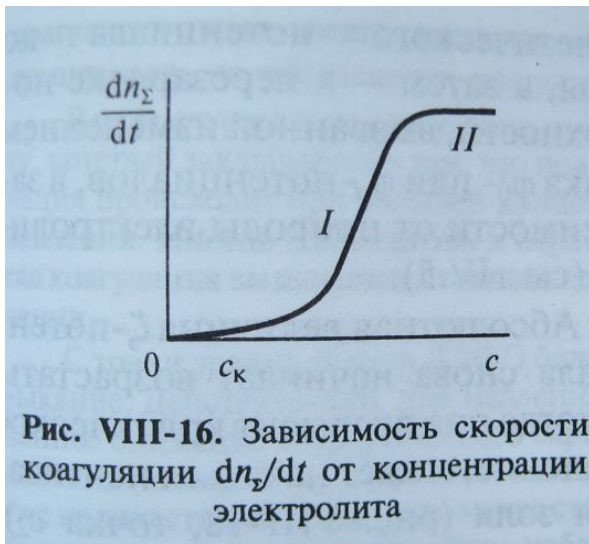
43. Влияние электролитов на электрокинетический потенциал. Зоны коагуляции.

Коагулир д-вие определяется величиной заряд ионов со занком, противоположным занку коллоидной частицы.. Коагулир д-вие резко возрастает с увеличением заряда коагуулир иона. Коагуляция наблюдается выше некоторой кон-ции c_k – порога коагуляции. Величины, обратные c_k – коагулирующая способность.

При увеличении кон-ции более c_k – обл-ть медленной коагуляции(участок 1 на гр-ке), а затем престаает зависит от кон-ции электролита – обл-ть быстрой коагуляции (участок 2)

Для Эл-тов, способных вызвать перезарядку частиц дисперсной фазы, коагуляция наблюдается тольок при концентрациях, к-рым отвечают достаточно низкие значения ζ -потенциала. По мере увелич кон-ции электролита происходит уменьш ζ -потенциала. Когда его занчение становится ниже критического- начинается коагуляция золя. Этому отвечает 1-ый порог коагуляции (c_1 на рис.)

c_2 – пептизация золя



44. Кинетика быстрой коагуляции. Теория Смолуховского.

Кинетика. Задача о частоте столкновения частиц в результате теплового движения, когда каждое столкновение приводит к объединению (быстрая коагуляция) в приближении монодисперсной системы. Учитываем тольок столкновения пар частиц. Распишем частоту столкновения n- и m- мерных частиц:

$$J = k_{mn} n_m n_n, \quad k = k_{mn} \approx \frac{8kT}{3\eta} - \text{примерно постоянная для всех частиц}$$

так как столкновение двух частиц приводит к уменьшению числа частиц на две и образованию третьей, то изменение суммарного числа частиц описывается таким

диффузом: $\frac{dn}{dT} = -kn^2$, его решение – Ур-ие Смолуховского: $n = \frac{n_0}{1+t/t_k}$, где

$t_k = \frac{1}{kn_0} = \frac{3\eta}{8n_0kT}$ – время уменьшения числа частиц в 2 раза.

При медленной коагуляции число столкновений частиц, приводящих к сцеплению меньше из-за энергетического барьера. Чтоб его учесть вводят фактор замедления коагуляции W – зависит от высоты потенциального барьера и толщины ионной атмосферы $\delta = \frac{1}{\alpha}$

Кроме столкновений в результате броуновского движения (перикинетическая коагуляция) есть еще столкновения, происходящие при движении частиц в потоке жидкости друг относительно друга или при оседании с различными скоростями (ортокинетическая коагуляция)

45. Структурообразование в дисперсных системах. Основные типы структур.

Структурообразование в дисперсных системах:

- результат самопроизвольно протекающих процессов сцепления частиц, приводящих к понижению энергии системы.

Системы глобулярного типа – прочность структуры определяется силами сцепления частиц в местах их контактов. Прочность (Н/м*м): $P_c = \chi p_1$ (P_c – механическая прочность материала, P_1 – прочность одного контакта, χ – число контактов на единицу пов-ти разрушения). Каркас системы образуется при сцеплении частиц свобододисперсной системы и ее превращения в связнодисперсную. Существуют так же ячеистые стр-ры – в отверженных пенах и эмульсиях. Волокнистые стр-ры.

Типы контактов между частицами:

- коагуляционные : взаимодействие ограничивается соприкосновением через прослойку среды или точечный контакт, для таких структур характерна невысокая прочность и механическая обратимость – восстановление после механического разрушения (тиксотропия). Коагуляционные структуры образуются при потере дисперсной системой агрегативной устойчивости.

прочность единичного контакта: $p_1 \approx \frac{Ar^*}{12h_0^2}$

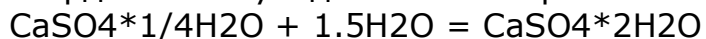
- фазовые контакты – сцепление частиц обусловлено близкодействующими силами когезии, на большой площади (100-1000 межатомных связей) такие контакты намного более прочные, но их разрушение необратимо. Диапазон прочности таких контактов большой $10^4 - 10^8$ Н/(м*м)

фазовые контакты можно рассматривать как результат частичной коалесценции твердых частиц., однако может быть также и результатом совместной пластической деформации частиц. Неизбежным артефактом кристаллизационных дисперсных структур с фазовыми контактами – наличие внутренних напряжений. Частичное избавление от этих напряжений возможно при предотвращении срастания частиц на ранних стадиях формирования а также всякими добавками (павы) и вибрационными взаимодействиями

46. Дисперсные структуры с фазовыми контактами, их образование и механические свойства.

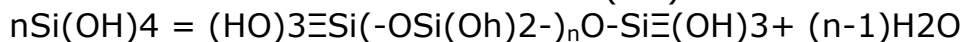
Бывают конденсационные, конденсационно-кристаллизационные, кристаллизационные

Классический пример – образование кристаллизационной дисперсной структуры – твердение полуводного гипса при его вз-вии с водой



Двуводный гипс более ТМД стабилен. Р-римость дигидрата меньше, чем полугидрата. Поэтому жидкая фаза достаточно концентрированной водной суспензии полуводного гипса будучи насыщ р-ром по от-нию. К полугидрату, явл сильно пересыщенным р-ром по от-нию К дигидрату. Происходит выделение кристаллов двуводного гипса, к-рые вместе с частицами исходного вяжущего в-ва (0 полуводного гипса) первоначально образуют коагуляционную структуру. Кристаллы двуводного гипса растут в условиях постоянного пересыщ р-ра, т.к. постоянно р-ряются новые порции полугидрата. Наличие в р-ре достаточно высокого пересыщения обуславливает возникновение зародышей кристаллизационных контактов между кристалликами двуводного гипса в местах их соприкосновения.. Быстрое увеличение числа и последующий рост первичных кристаллизационных мостиков, содиняющ частицы, приводит к изменению структуры., она превращается в кристаллизационную.. На поздних стадиях возникают внутренние напряжения, вследствие к-рых может наблюдаться частичное разрушение структуры.

Пример некристаллических конденсационных дисперсных систем – силикаты и алюмосиликаты

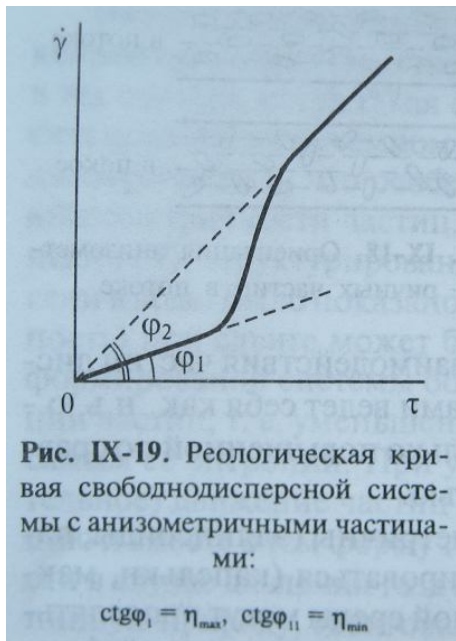


47. Коагуляционные структуры. Природа контактов. Тиксотропный эффект.

Образуются при потере системой агрегативной устойчивости. При достаточном содржании дисперсной фазы обеспечивается армирование всего объема дисперсной системы. Содержание дисперсной фазы может быть довольно маленьким – 6% по массе для чешуек бентонитовых глин, менее 0,01% для нитевидных частиц V2O5

Тиксотропия – способность к самопроизвольному восстановлению после механических разрушений.

48. Реологические свойства свобододисперсных систем. Уравнения Ньютона и Эйнштейна. Неньютоновские жидкости.



Основные параметры – модуль упругости сдвига (или модуль Юнга E), вязкость η и предельное напряжение сдвига τ^* .

Кристаллизационные структуры – разрушаются необратимо без заметной предшествующей деформации

Коагуляционные структуры – упругие, при снятии нагрузки возвращаются в исходное состояние за счет теплового движения.

Вязкость малоцентрированных систем определяется преимущественно вязкостью дисперсионной среды.

Введение в дисперсионную среду частиц дисперсной фазы приводит к увеличению вязкости:

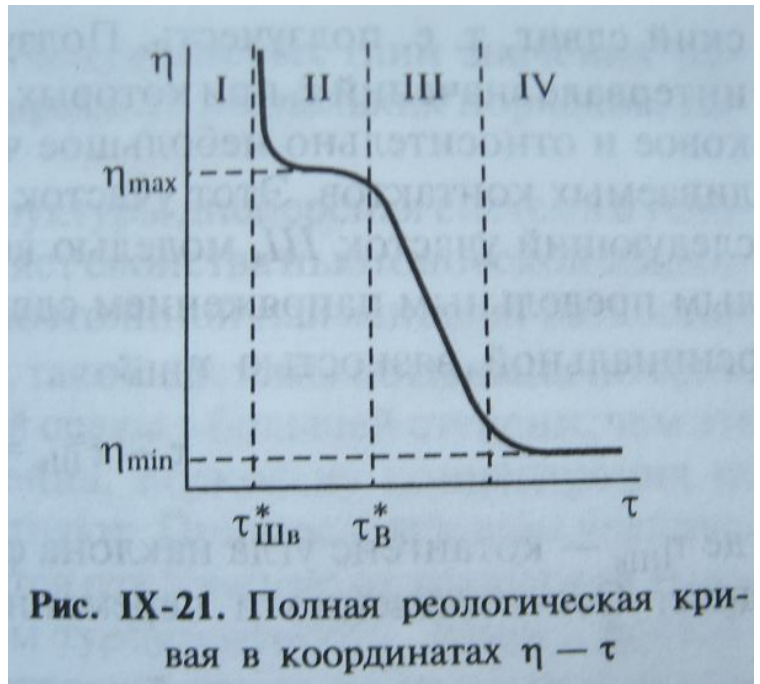
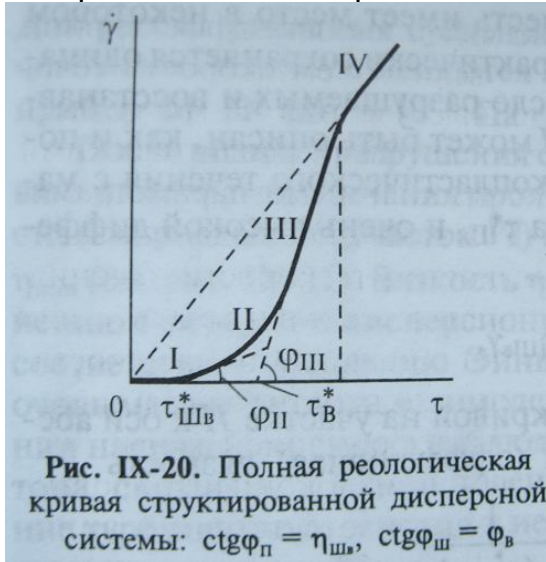
$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi$, где φ – доля дисперсной фазы. Такая

фишка наблюдается при отсутствии взаимодействия частиц дисперсной системы – ньютоновская жидкость. Если частицы дисперсной фазы анизометричны, то они способны ориентироваться в пространстве. Что приводит к изменению вязкости. В таких системах, где наблюдается зависимость вязкости от скорости течения называются аномальными или неньютоновскими жидкостями.

49. Реологические свойства связнодисперсных систем. Уравнение Бингама.

Более резко изменяется вязкость связнодисперсных систем с коагуляционной структурой.- 21 крайних случая: полностью разрушенная и неразрушенная система.

Полная реологическая кривая такой системы:



I – малые напряжения сдвига, ведет себя как твердая система, модель кельвина
 II- медленное вязкопластическое течение – флуктуационное разрушение и восстановление коагуляционных контактов (ползучесть по Шведову)
 III- равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения – модель Бингама $\tau - \tau_B^* = \eta_B \dot{\gamma}$
 IV – полное разрушение структуры. $\eta_{\min} >$ ньютоновской, т.к. частиц много и они взаимодействуют

Время, необходимое для полного восстановления полностью разрушенной структуры – период тиксотропии.

50. Основы реологии. Модели упругого, вязкого и пластичного поведения твердых тел.

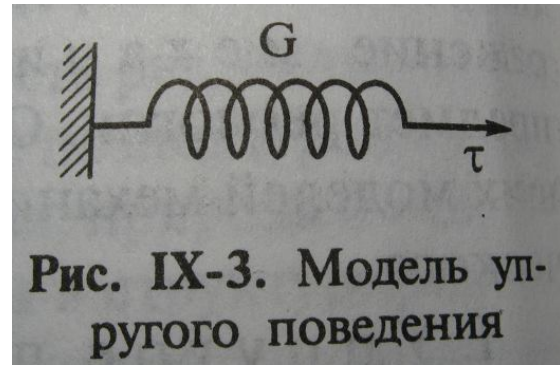
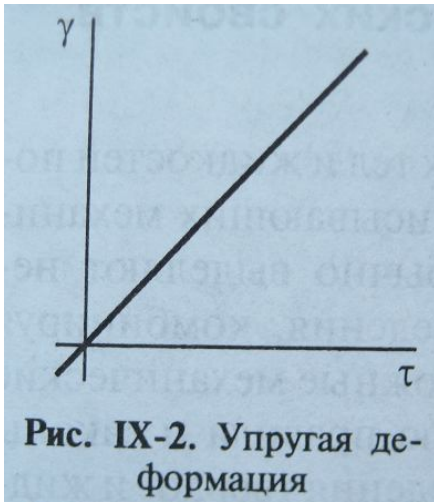
Реология – правила и законы обобщенного рассмотрения механического поведения твердо и жидкообразных тел.

Основное понятие – напряжение сдвига τ и относительная деформация γ

Механическое поведение – связь гаммы и тау)

1. упругое поведение – модель Гука: $\tau = G\gamma$

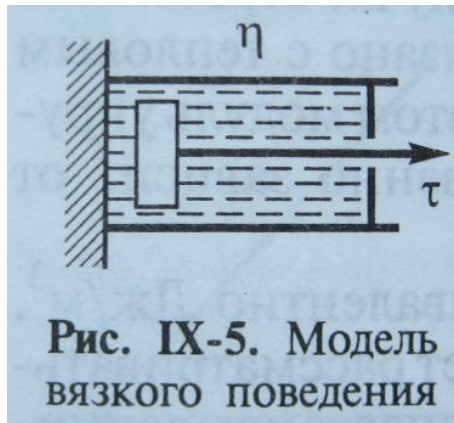
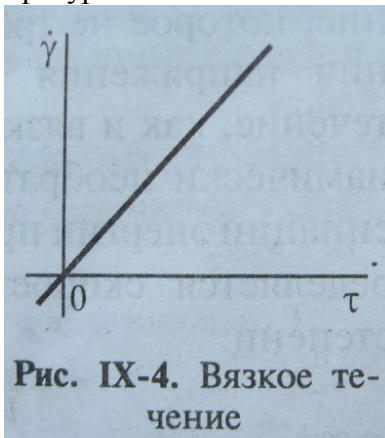
$W_{упр} = G\gamma^2/2 = \tau^2/2G$ – эн-гия, запасаемая единицей объема.



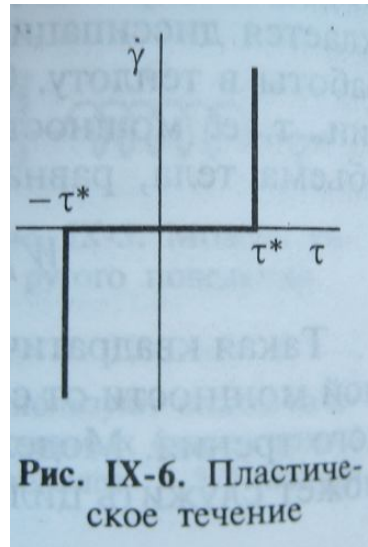
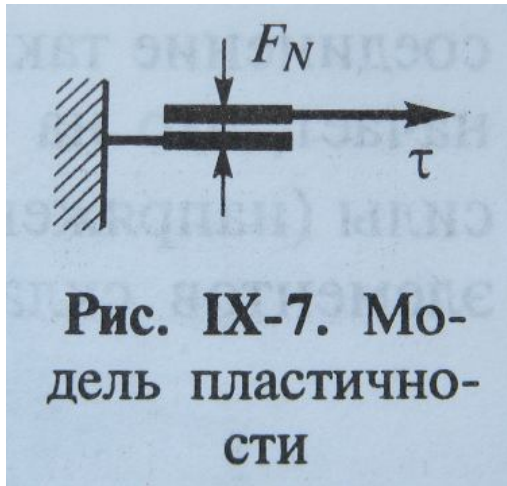
Полная механическая и термодинамическая обратимость. Может иметь энтропийную природу (суспензии глины).
 Не происходит диссипации энергии (рассеяния).

2. вязкое поведение (вязкое течение) $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, $\tau = \eta d\gamma/dt = \eta \dot{\gamma}$ Описывается законом Ньютона.

Полностью необратимо. Сопровождается диссипацией энергии – превращение всей совершенной работы в теплоту. Ск-ть диссипации $W'_d = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2$
 Природа вязкого течения связана с самодиффузией. Это термически активируемый процесс. Поэтому η обнаруживает экспоненциальную зависимость от температуры.

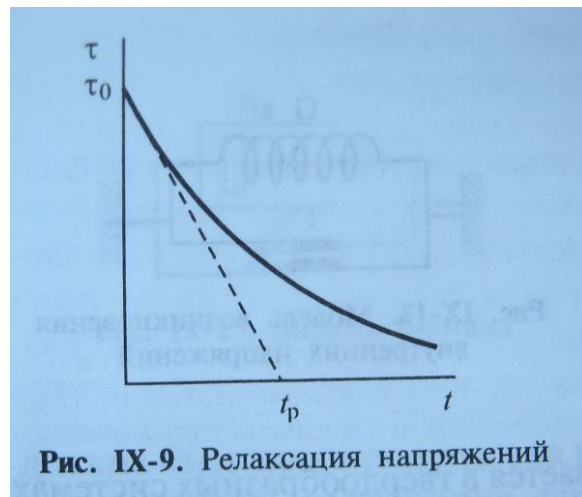
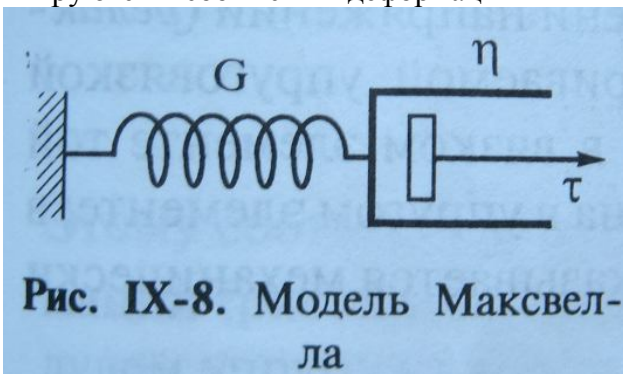


3. пластичность - при напряжениях меньших предельному напряжению сдвига τ^* скорость деформации равна нулю, а при больших – бесконечности (сухое трение)
 Механически и ТМД необратимо. Ск-ть диссипации энергии $W'_d = \tau^* \dot{\gamma}$



Комбинации этих моделей.

1. модель Максвелла – последовательно упругий и вязкий элементы. При приложении силы пружина мгновенно растягивается (типа идеальная) а потом начинается деформация вязкого элемента с постоянной скоростью. $\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta$, суммируются и соотв ск-ти деформации



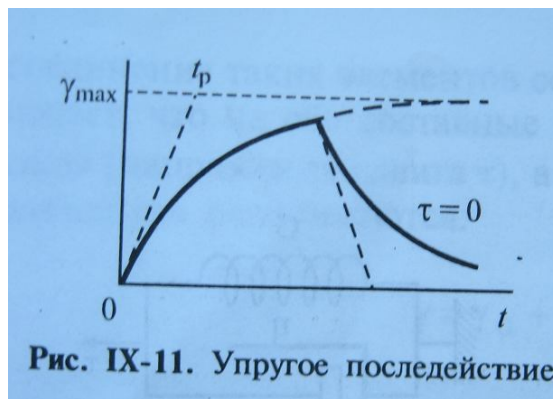
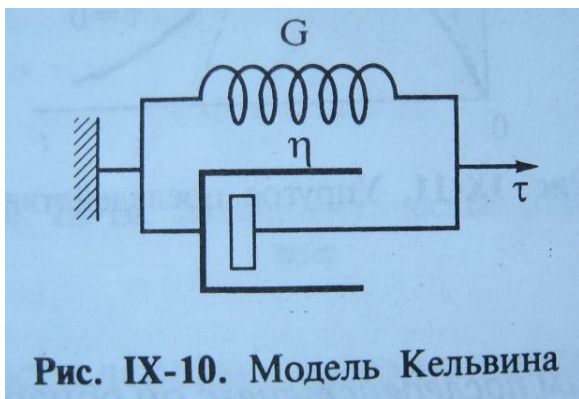
Характерный режим проявления специфики – мгновенное деформир до γ_0 , а затем сохранение на этом Ур-не, т.е. $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 = \text{const}$. В начальный момент деформ вязкого Эл-та равна 0, вся деформ сосредоточена на упругом Эл-те. Начальн напряжение $\tau_0 = G \gamma_0$. Под д-вием этого напряжения происходит деформир вязкого Эл-та.

$$\tau = \tau_0 e^{-t/t_p}, \quad t_p = \eta/G - \text{время релаксации.}$$

Механич и ТМД необратима.

2. Модель Кельвина – параллельно вязкий и упругий элементы. Вязкий элемент не позволяет мгновенно реализоваться упругому элементу

$$\tau = \tau_G + \tau_\eta$$



наиболее интересным режимом явл приложение постоянного напряжения сдвига

$$\tau = \tau_0 = \text{const}/$$

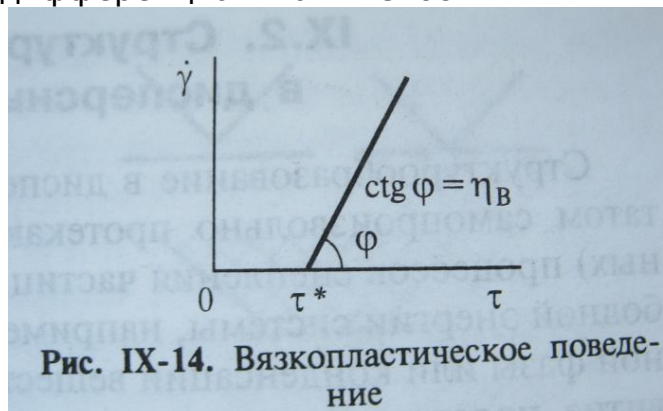
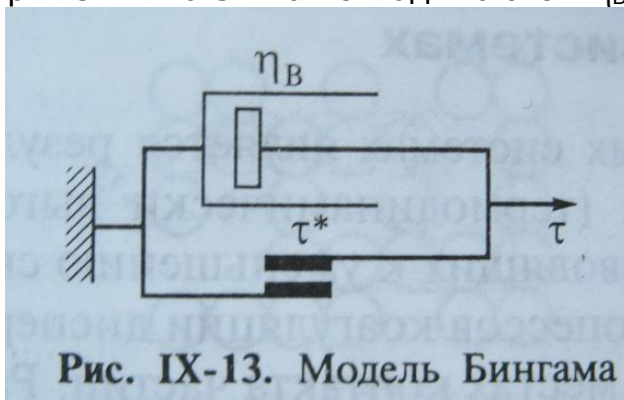
$$\gamma = \tau_0/G(1 - e^{-t/t_p})$$

Эластическое поведение – механически – обратим, ТМД – нет.

3. параллельно упругий элемент и сухое трение (описывает возникновение внутренних напряжений)

4 Модель Бингама – параллельно вязкий элемент и сухое трение. – описывает дисперсии глинистых материалов. $\tau - \tau_B^* = \eta_B \dot{\gamma}$

Напряжения на Эл-тах складываются. η_B - дифференциальная вязкость



52. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера). Формы проявления; термодинамическое обоснование (уравнение Гриффитса). Практическое использование эффекта Ребиндера.

Эффект ребиндера – облегчение пластического течения и понижение прочности твердых тел вследствие обратимого влияния среды, связанное с уменьшением работы образования новых поверхностей, возникающих при деформациях и разрушениях

Когда образуется микротрещина при прикладывании напряжения: возникает новая поверхность (-) и снимается локально напряжение вокруг трещины (+)
Тогда изменение свободной энергии для бруска единичной толщины:

$$\Delta F = 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E}, \text{ где } l - \text{ размер трещины. Это парабола, которая исходит из нуля,}$$

потом имеет максимум в точке $l_c = \frac{\sigma E}{p^2}$, дальше убывает, и становится меньше нуля.

Таким образом трещины с $l < l_c$ сами по себе затягиваются (теоретически)

Это условие на l_c можно записать как $P_0 \propto \sqrt{\frac{\sigma E}{l}}$, если вспомнить, что

$$P_{уд} \approx \frac{\sigma}{b} \approx E \approx \sqrt{\frac{\sigma E}{b}}$$

(b - межатомное расстояние) , то получим Ур-ие Гриффитса: $\frac{P_0}{P_{уд}} \propto \sqrt{\frac{b}{l}}$

пластическое деформирование кристаллических тел – появление и передвижение дислокаций – линейные дефекты структуры. Там где скапливаются дислокации – образуются микротрещины, а скапливаются дислокации – там где всякие глюки в структуре.

Т.к. в Ур-ии для критического размера трещин присутствует сигма – поверхностное натяжение, то если его как-то изменять (павы и прочая хрень) то можно заметно облегчать образование трещин и тем самым снижать прочность. Таким образом адсорбционная среда она не влияет на создание дефектов в теле а лишь облегчает их развитие. Так, для дислокаций, т.к. их возникновение связано с возникновением новой поверхности, то адсорбировавшиеся в-ва могут помочь движению дислокация.

Условие Гиббса-Смита – когда адсорбционная среда проникает по границам зерен в кристалле.

Деформирование ТВ.тела в присутствии адсорбционно активной среды – адсорбционное пластифицирование твердого тела.