

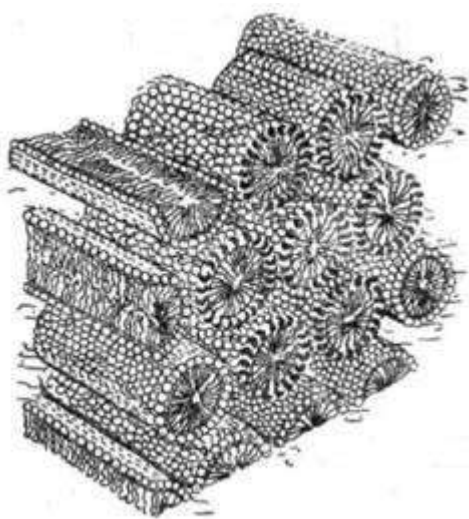
H. Dmitry

OPUS MAGNA SUB COLLOID CHEMIAE

IN LII LIBROS

qua nova & universali methodo

*Per Artificioſum Combinationum Contextum de omni
reproposita plurimis & Prope infinitis rationibus diſputari,
omniumque ſutmmaria quadam cognitio comparari poteſt*



ET MANUSCRIPT, MMXV

N1.

Коллоидная система: микрогетерогенные системы с числом фаз ≥ 2 в которых минимум одна фаза находится в дисперсном состоянии.

меры раздробленности: \bar{r} - средний радиус

$$\Phi = \frac{S_{\text{раздела}}}{V_{\text{частиц}}} - \text{дисперсность} \quad S_{\text{уд}} = \frac{S}{m}$$

классификация:

а) по размеру / дисперсности:

1. грубодисперсные $r > 1 \mu\text{м}$ $S_1 < 1 \text{ м}^2/\text{г}$
2. тонкодисперсные $r < 1 \mu\text{м}$ $S_1 > 1 \text{ м}^2/\text{г}$
3. нанодисперсные $r \approx 1-10 \text{ нм}$ $S_1 \approx 10000 \text{ м}^2/\text{г}$

б) по агр. состоянию дисп. среды и дисп. фазы

д.фаза \ дисп. среда	жидкая	газообр.	твердая
твердая	Т/ж золи, гели, суспензии	Г/г дымы, пыли	сплавы, породы
жидкая	*/ж ₂ эмульсии	*/Г туманы	*/Т клетки?
газообр.	Г/ж пены		Г/Т твердые пены (пензы)

в) по связности:

1. связнодисперсные - дисп. фаза образует простр. структуры уст. во времени
2. свободнодисперсные - частицы дисп. фазы независимы и участвуют в тепловом движении.

г) по концентрации:

1. разбавленные
2. концентрированные \approx В т.к. конц почти всегда связнодисп.

д) по Т/д устойчивости:

1. Лиофильные - Т/д. устойчивы, высокодисперсны, обр. самопроизвольно
2. Лиофобные - Т/д. неустойчивы из-за убытка энергии. Склонны к протеканию процессов уменьшающих св. энергию \Rightarrow сжимается дисперсионная фаза.

время жизни - среднее время уст. лиофобных систем.

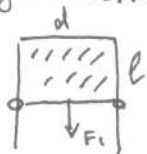
Особенности:

БОЛЬШАЯ $S_{\text{уд}}$ и, следовательно, пов. энергия, высокая роль пов. эффектов.

N2.

Св. поверхностная энергия: $F_s = \frac{dF}{dS} S = \sigma S$, σ - поверхностное натяжение (удельная пов. энергия).

σ можно также трактовать как тангенциальную к поверхности силу, препятств. увеличению площади поверхности.



$$\Delta F_s = 2\sigma \Delta l d$$

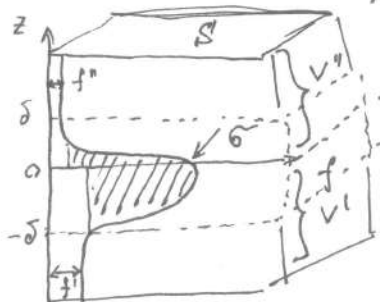
$$F_2 = \frac{\Delta F_s}{\Delta l} 2\sigma d = F_1$$

опыт Вюппре.

метод изб. величин Гиббса:

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

у-е равновесия фаз: $\mu_i^I = \mu_i^{II}$, $\rho^I = \rho^{II} \Rightarrow$ отличие f^I и f^{II} из-за разности c (конц. в-в)



← разд. поверхность $F_s = F - (f^I V^I + f^{II} V^{II})$

$$F^I + F^{II} = \left(\int_{-\infty}^0 f^I dz + \int_0^{\infty} f^{II} dz \right) S$$

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

$$\Psi = \frac{F - (F^I + F^{II})}{S} = \int_{-\infty}^0 f(z) - f^I(z) dz + \int_0^{\infty} f(z) - f^{II}(z) dz = \int_{-\infty}^0 f(z) - f^I(z) dz + \int_0^{\infty} f(z) - f^{II}(z) dz$$

Если Ψ опр. для эквимолекулярной поверхности, то оно совпадает с σ !

Другие пов. T/g величины:

$$F = U - TS \Rightarrow \sigma = \epsilon - T\eta$$

↑ удельный избыток внутр. эн.
↑ удельный избыток энтропии

$$\begin{cases} \eta = -\frac{d\sigma}{dT} \\ \epsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \end{cases}$$

Эмпирически показано, что $\epsilon \neq f(T)$ и $\eta \neq f(T) \Rightarrow$ зависимость $\sigma = f(T)$ линейна.

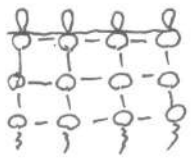
Поверхность разрыва - неоднородный слой нанометр. толщины в котором св-ва меняются от значений Φ_I до значений Φ_{II}

Разделяющая поверхность - усл. геометрическая граница Φ_I и Φ_{II}

Поверхность натяжения - разделяющая поверхность с тип σ .

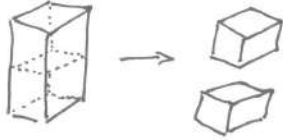
№3 σ , РАБОТА Когезии, межмолекулярное взаимодействие.

Рассмотрим приповерхностный слой конд. фазы:



поверхностный слой не имеет коорд. насыщения \Rightarrow его молекулы обладают избыточными (некомпенсированными) связями.

Введем W_k - работу когезии. (работа разрыва молек. связей конд. фазы в виде столбика единичного сечения).



$$W_k = 2\sigma = n_s z_s |u_{11}|$$

\uparrow число молекул \uparrow коорд. число \uparrow энергия мол. взаим.

$$\sigma = \frac{1}{2} W_k = \frac{1}{2} n_s z_s |u_{11}|$$

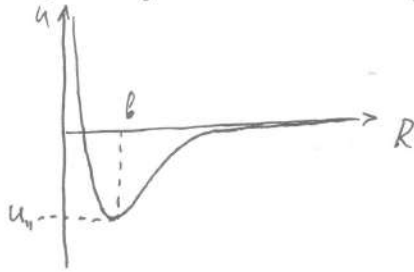
у-е Стефана:

$$n_s \approx v_m^{-2/3} = \left(\frac{V_m}{N_A}\right)^{-2/3} \Rightarrow$$

$$\sigma \approx \frac{N_{веп}}{V^{2/3} N_A^{1/3}} \cdot \frac{z_s}{z}$$

Помогает оценить σ для твердых не хрупких тел.

взаимодействие молекул:



$$u = \frac{a_1}{R^6} + \frac{b_1}{R^{12}} - \text{потенциал Ленарда-Джонса.}$$

\uparrow притяжение \uparrow отталкивание

$$a_1 = a_{дип} + a_{инд} + a_{дисп.}$$

$$a_{дип} \sim \mu^4, \quad \mu - \text{дипольный момент}$$

$$a_{инд} \sim \mu^2 \alpha_m^2, \quad \alpha_m - \text{поляризуемость молекулы}$$

$$a_{дисп.} = \frac{3}{4} \frac{h \nu_0}{4\pi^2} \alpha_m^2$$

min энергия взаимного возбуждения.

Дисперсионные взаимодействия диполей.

аддитивны и опр. притяжением всех пар возникающих

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

$A_{11} = \pi^2 n^2 a_2$ - константа Гамакера. [Дж].
 h' - расстояние между молекулами.

$$-W_k = \lim_{h \rightarrow b} U_{mol} = \frac{A_{11}}{24\pi b^2}$$

$$\sigma = \sigma_{дисп} + \sigma_{недисп} - \text{у-е Фукса}$$

$\sigma_{недисп.}$ включает, Н-связи, диполи, заряды и т.д.

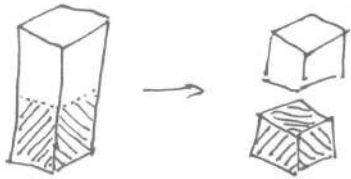
$$\sigma_{дисп} \approx 20 \text{ мДж/м}^2 = \sigma \text{ углеводов}$$

$$\sigma_{пол} = \sigma_{дисп} + \sigma_{недисп} = 20 \text{ мДж/м}^2 + \sigma_{недисп}$$

\uparrow есть всегда у всех молекул, но в % может быть мал

№4 межфазное натяжение и работа адгезии, правило Антонова.

W_a - работа адгезии, Работа разделения (изотермического) двух конденсированных фаз вдоль межфазной границы единичной площади.



$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad , \quad \sigma_1 \text{ и } \sigma_2 - \text{поверхностные натяжения на границе фаз с газом соотв.}$$

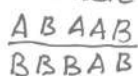
а) полная взаимная не растворимость:

$\frac{A A A A A}{B B B B B}$ $W_a = W_{AB} = -U_{AB} Z_S U_S \Rightarrow \sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_a = \frac{1}{2} Z_S U_S (-U_{AA} - U_{BB} + 2U_{AB}) = \frac{Z_S}{2} U_S U_0$

$U_0 = Z (U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}))$ - энергия смешения жидкостей А и В.

б) заметная взаимная растворимость:

σ меньше чем в случае а) связи лучше скомпенсированы. $\Rightarrow W_a$ становится больше.



из σ можно выделить $\sigma_{дисп}$ и $\sigma_{недисп}$

$\sigma_{12 дисп} = \frac{A_A + A_B - A_{AB}}{24\pi b^2} = \frac{A^*}{24\pi b^2}$, A^* - сложная константа Гаммакера, b - эфф. межмолекулярное расстояние.

$A_{AB} \sim \alpha_A \alpha_B n_A n_B \sim \alpha_A \alpha_B n_A^2 \sim \sqrt{A_A A_B} \Rightarrow A^* = A_A + A_B - 2\sqrt{A_A A_B} = (\sqrt{A_A} - \sqrt{A_B})^2$

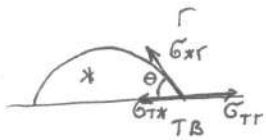
$\sigma_{12 дисп} = (\sqrt{\sigma_{1 дисп}} - \sqrt{\sigma_{2 дисп}})^2$
 $\sigma_{12} = (\sqrt{\sigma_{1 дисп}} - \sqrt{\sigma_{2 дисп}})^2 + \sigma_{12 недисп}$
 Если одна фаза неполярна - $\sigma_{12 недисп} = \sigma_{1 недисп}$
 Если обе - $\sigma_{12 недисп} \approx 0$.

правило Антонова:

$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2$, σ_1 - для более полярной фазы, σ_2 - для менее полярной фазы.

$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_1 + \sigma_2 = 2\sigma_2 = W_k(2)$ ← работа когезии менее полярной жидкости.

№5. Смачивание, закон Юнга, краевой угол, 1/9 условия смачивания, ПНВ и кр. углы.



θ - краевой угол смачивания.

у-е механического равновесия: $\sigma_{TG} = \sigma_{TJ} + \sigma_{JG} \cos \theta$ (у-е Юнга).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}}{\sigma_{JG}}$$

Вызов:



вытащим пластинку на δh появляется пов. δS_{TG}
исчезает пов. δS_{TJ}
уменьшается пов. δS_{JG}

$$\delta F_s = (\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}) \frac{\delta h}{\sin \theta} - \sigma_{JG} \frac{\delta h}{\tan \theta}$$

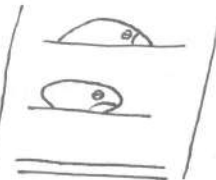
в равновесии $\delta F_s = 0$

$$(\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}) \frac{\delta h}{\sin \theta} = \sigma_{JG} \frac{\delta h}{\tan \theta}$$

$$\frac{\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}}{\sigma_{JG}} = \frac{\sin \theta}{\tan \theta} = \cos \theta \quad \text{ч.т.д.}$$

1. $\theta < 90^\circ$ $\cos \theta > 0$ - смачивание
2. $\theta > 90^\circ$ $\cos \theta < 0$ - несмачивание
3. $\theta = 90^\circ$ - растекание

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{TG} &> \sigma_{TJ} \\ \sigma_{TG} &< \sigma_{TJ} \\ \sigma_{TG} &> \sigma_{TJ} + \sigma_{JG} \end{aligned} \right\}$$



$$\frac{1}{2} W_k < W_a < W$$

$$W_a < \frac{1}{2} W_k$$

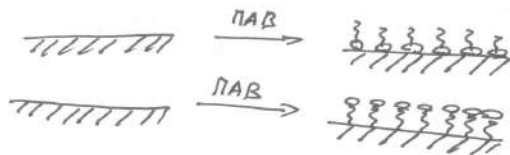
$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad W_k = \frac{1}{2} \sigma_2$$

у-е Юнга: $\cos \theta = \frac{W_a - \sigma_2}{\sigma_2} = \frac{W_a - \frac{1}{2} W_k}{\frac{1}{2} W_k} = \frac{2W_a - W_k}{W_k}$

отражает родств. жидкости и поверхности.

Влияние ПАВ на θ :

гидрофобизация
гидрофилизация



$\cos \theta$ увеличился (плоть до раст., вода начинает смачивать)

вода начинает смачивать

N6. избирательное смачивание, закон Юнга, гидрофильные и -ли-фобные поверхности.

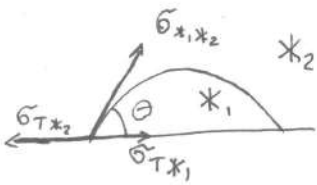


схема изб. смачивания в системе из двух несм. жидкостей (напр $H_2O - ЧВ$).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TJ_1} - \sigma_{TJ_2}}{\sigma_{J_1J_2}}$$

Если обе жидкости поотдельности смачивают поверхность то при их объединении возникнет конкуренция за поверхность.

Возникающий угол θ отвечающий лучшему смачиванию более родственной жидкостью.

Если $J_1 = H_2O$ и $J_2 = ЧВ$, то при $\theta < 90^\circ$ - гидрофильная поверхность
 $\theta > 90^\circ$ - гидрофобная поверхность.

Примеры: гидрофильные - SiO_2 , алюмосиликаты, $M(OH)_x$
 гидрофобные - тефлоны, твердые ЧВ, воски.

удельная теплота смачивания:

H_B и H_M (вода, масло соотв). - энергия, выделяемая при смачивании единичной поверхности.

характеристика средства: $\beta = \frac{H_B}{H_M}$, $\beta > 1$ гидрофил
 $\beta < 1$ гидрофоб.

влияние шероховатости:



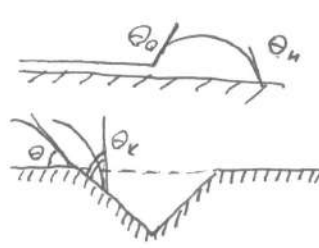
$$K_{ш} = \frac{S_{ист}}{S_{ид}} = \frac{d/\cos X}{d} = \frac{1}{\cos X}$$

d - ширина бороздки (средняя)
 X - угол между ид. поверхностью и стороной канавки.

$$W_a = K_{ш} (\sigma_{TГ} - \sigma_{TЖ}) + \sigma_{ЖГ}$$

$$\cos \theta_{эф} = \frac{K_{ш} (\sigma_{TГ} - \sigma_{TЖ})}{\sigma_{ЖГ}} = \frac{\sigma_{TГ} - \sigma_{TЖ}}{\sigma_{ЖГ} \cos X} = \frac{\cos \theta}{\cos X} \Rightarrow \text{неровности усиливают смачивание или усиливают несмачивание (смотря что было).}$$

несколько метастабильных углов, отличных от угла смачивания



θ_n - угол натекания
 θ_o - угол оттекания. шероховатости усиливают гистерезис.

№7. капиллярное давление, закон Лапласа и его следствия.

Если две фазы разделены плоской поверхностью, то в условиях равновесия давления в контактирующих фазах равны. Однако если поверхность искривлена, то давления различны.

В равновесии $G = G_{min} \Rightarrow dG = 0$

$$dG = -\Delta p dV + d(\sigma S) = -\Delta p dV + \sigma dS + S d\sigma = 0$$

$\Delta p = p' - p''$ разность давлений в капле и паре.

Выберем разделяющую поверхность так, что $d\sigma = 0$ (это всегда возможно).

$$-\Delta p dV + \sigma dS = 0$$

$$\sigma dS = \Delta p dV$$

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}$$

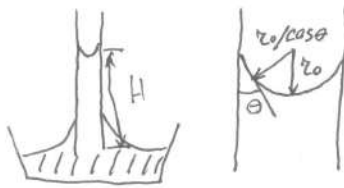
$$\left\{ \begin{aligned} dS &= 2 \cdot 4\pi r dr \\ dV &= \frac{4}{3} \cdot 3\pi r^2 dr \end{aligned} \right.$$

у-е Лапласа - $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ если давление возникает на сферической поверхности капиллярное давление.

В общем случае для несферической поверхности $\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$.
Капли можно считать сферическими если $r^2 \ll \frac{2\sigma}{(\rho' - \rho'')g}$ ρ' - плотность жидкости, ρ'' - плотность газа.

следствие:

а) капиллярное поднятие



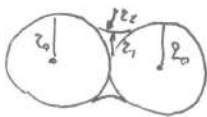
Если жидкость смачивается, то мениск выпуклый вниз и давление под мениском понижено отн. давления под пл. поверхностью \Rightarrow мениск поднимается пока не уравновесится

$$p\sigma = H(\rho' - \rho'')g$$

$$H = \frac{p\sigma}{(\rho' - \rho'')g} = \frac{2\sigma_{жг} \cos\theta}{r g(\rho' - \rho'')} - \text{у-е Жюреня}$$

Если жидкость не смачивает, то мениск выпуклый вверх и эффект обратный. H - высота столба

б) капиллярное стягивание:



$$F_1 = -\pi r_1^2 \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \text{сила от кап. давления}$$

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma - \text{сила от поверхностного натяжения в верт. плоскости}$$

$$F = F_1 + F_2 = \pi r_1 \sigma \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right)$$

F_{max} при "исчезающем" мениске

Если $r_1 \rightarrow 0$

Если цилиндр $r_2 \rightarrow \infty$ $F = 2\pi r_1 \sigma$

Если $r_1 = r_2 = 2r_0$ $F = 0$

в) у-е Кельвина (Томпсона).

$\Delta M' = \frac{2\sigma}{r} V_m$ - увеличение потенциала жидкости из-за повышенного давления.

$\Delta M'' = RT \ln \frac{p(r)}{p_0}$ - увеличение потенциала пара, равновесного капле

$$\frac{2\sigma}{r} V_m = RT \ln \frac{p(r)}{p_0}$$

$$p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r RT}\right)$$

$$\frac{p(r)}{p_0} \approx \pm \frac{2\sigma V_m}{r RT}$$

$p\sigma$ - лапласово давление
 K - внутр. давление.

№8 влияние кривизны на давление и растворимость, изотермическая перегонка.

а) на давление

$$\mu' = \frac{2\sigma}{r} V_m$$

$$\mu'' = RT \ln \frac{P(r)}{P_0}$$

$$\frac{2\sigma}{r} V_m = RT \ln \frac{P(r)}{P_0}$$

$$P(r) = \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \cdot P_0$$

V_m - молярный объем жидкости

r - кривизна поверхности.

P_0 - равновесное плоской поверхности давление.

б) на растворимость:

в р-ре изм. потенциала происходит за счет изм. концентрации.

$$\mu' = \frac{2\sigma}{r} V_m$$

$$\mu'' = RT \ln \frac{C(r)}{C_0}$$

$$C(r) = C_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad C_0 - \text{равновесная пл. поверхности концентрация}$$

Капиллярная конденсация:

В тонких капиллярных порах конденсация происходит при меньших давлениях паров чем на открытой поверхности (если конденсат смачивает капилляры).

Изотермическая перегонка:

для $r \gg b$ (малек. р-р)

$$C(r) = C_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$$

r_{\min} - радиус малых частиц

r_{\max} - " " " " больших частиц

$$r_{\min} < r_{\max} \Rightarrow C(r_{\min}) > C(r_{\max})$$

За счет диффузии вещество переходит из малых частиц к большим.
Процесс идет до тех пор пока система не перейдет в грубодисперсную с узким распределением по размерам.

скорость роста частиц

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Delta C D V_m}{\delta}$$

ΔC - пересыщение

D - коэфф. диффузии

δ - коэфф. $\approx r$.

№9. методы измерения σ и св. поверхностной энергии тв. тел.

а) статические методы

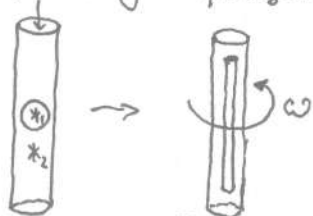
Основаны на изучении устойчивого равновесного состояния, к которому самопр. приходит изучаемая система.

1. капиллярного поднятия:

основан на формуле Жюррена
$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g (\rho' - \rho'')} \quad \begin{matrix} h - \text{высота столба} \\ \rho - \text{пл. жидкости} \\ \rho' - \text{пл. жидкости} \\ \rho'' - \text{пл. газа} \end{matrix}$$

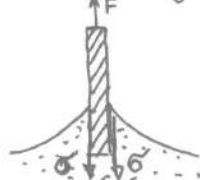
Для более точного опр. h используют пару капилляров с изв. радиусом.

2. метод вращающейся капли:



$$\sigma = \frac{\omega^2 (\rho_1 - \rho_2) r^3}{4} \quad \text{Позволяет опр. низкие значения } \sigma_{ж,ж}$$

3. метод Вильгельми



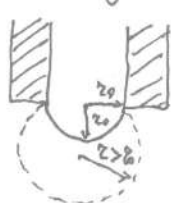
Пластика, смачиваемая исслед. жидкостью, подвешивается к крутильным весам, измеряющим силу F .

$$F = 2d\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{F}{2d} \quad \text{удобен тем, что не требует поправок на форму мениска.}$$

б) Полуэстатические методы

Изучают метастабильные равновесия и условия их разрушения.

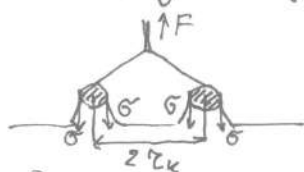
1. метод максимального давления:



$$P_0 = \frac{2\sigma}{r_0} \quad \Delta P_{\max} = \frac{2\sigma}{r_0}, \quad r_0 - \text{радиус капилляра.}$$

$$\Delta P_{\max} = \frac{2\sigma}{r_0} \Rightarrow \sigma = \frac{1}{2} \Delta P_{\max} r_0 \quad \text{Значение } \Delta P_{\max} \text{ фиксируют по резкому снижению } \Delta P \text{ после отрыва.}$$

2. метод Дю-Нуи



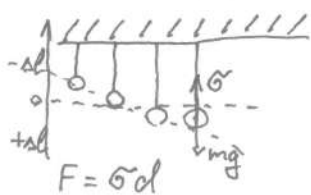
$$\sigma = \frac{F}{4\pi r_k} k, \quad k - \text{числ. коэфф. связанный с геометрией кольца.}$$

3. СТАЛАГМОМЕТРИЯ

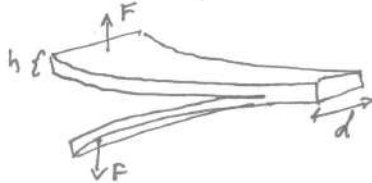
измеряется вес капли, в момент отрыва уравн. силами пов. натяжения.

$$P = \frac{2\pi r_0 \sigma}{k} \Rightarrow \sigma = \frac{kP}{2\pi r_0}, \quad k - \text{числ. коэфф.}$$

Для тв. тел:



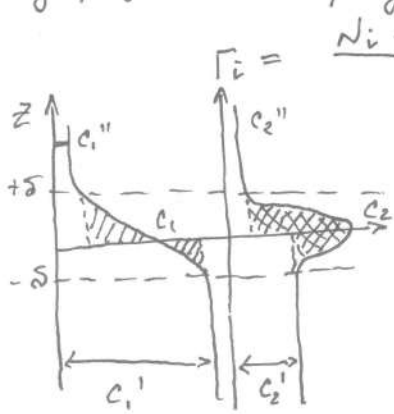
d - толщина фальги



$$\sigma = \frac{6(Fcl)^2}{Ed^2 h^3}$$

№10 основы Т/д адсорбции на поверхности Ж/П и у-е Гиббса.

Адсорбция - самопроизвольное концентрирование вещества на границе фаз.



$$\Gamma_i = \frac{N_i - N_i^I - N_i^{II}}{S}$$

N_i - кол-во в-ва в системе

N_i^I, N_i^{II} - кол-во в-ва в фазах.

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

Для единственного опр. Γ_2 выбирают поверхности эквимолекулярно, $\Gamma_1 = 0$. (растворитель).

вывод у-я Гиббса:

$$F = U - TS \Rightarrow U = F + TS \Rightarrow \tilde{G} = \tilde{G} + T\eta + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i$$

$$E_s = E \cdot S = \tilde{G}S + \eta TS + \sum \mu_i \Gamma_i S$$

$$E_s = \tilde{G}S + TS_s + \sum \mu_i N_{is}$$

$$\begin{cases} (a) dE_s = \tilde{G}dS + TdS_s + \sum \mu_i dN_{is} \\ (b) dE_s = \tilde{G}dS + Sd\tilde{G} + TdS_s + S_s dT + \sum \mu_i dN_{is} + \sum N_{is} d\mu_i \end{cases}$$

$$0 = Sd\tilde{G} + S_s dT + \sum N_{is} d\mu_i$$

Если измерения ведут в усл $T = \text{const}$, то $0 = d\tilde{G} + \eta dT + \sum \Gamma_i d\mu_i$

для двух комп. системы $\Gamma_i = 0$ (усл. эквимол.) и $d\mu = RT d \ln(\alpha c)$

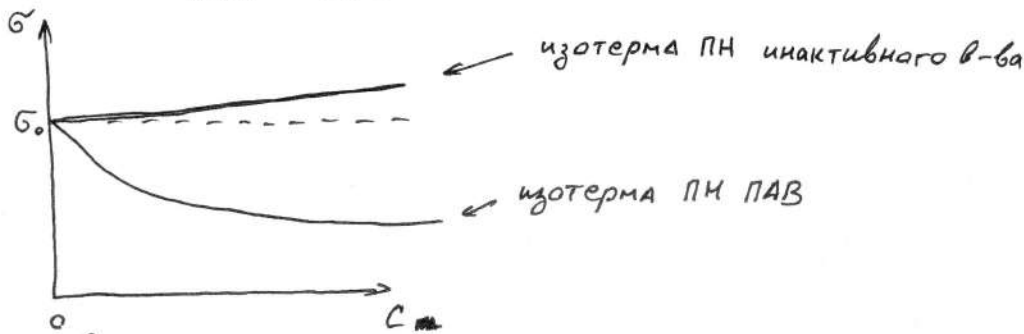
$$d\tilde{G} = - \Gamma_2 RT d \ln(\alpha c) \quad \alpha \approx 1$$

$$\Gamma_2 = - \frac{G}{RT} \frac{d\tilde{G}}{d\ln c}$$

поверхностная активность: $G = \lim_{c \rightarrow 0} (- \frac{d\tilde{G}}{d\ln c})$

N11. ПАВ и инактивные в-ва, относительность понятия произ. активность.

$$\Gamma = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\tilde{\sigma}}{dc} \right) \text{ — поверхностная активность}$$



Если записать у-е Гиббса:

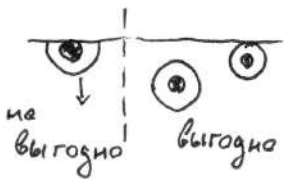
$$-\frac{d\tilde{\sigma}}{dc} = RT\delta \frac{c^{(\delta)} - c}{c}, \text{ то } \Gamma = RT\delta \frac{c^{(\delta)}}{c}$$

для ПАВ $\frac{c^{(\delta)}}{c}$ может быть сколь угодно большим.

Относительность:

для солей-электролитов (линия 2) $\frac{d\tilde{\sigma}}{dc} > 0 \Rightarrow \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\tilde{\sigma}}{dc} < 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Gamma = RT\delta \frac{c^{(\delta)} - c}{c} = -RT\delta, \text{ и опр. толщиной гидратной оболочки иона}$$



ионы уходят из поверхностного слоя минимум на толщину гидратной оболочки.

H₂O — ПАВ отн. солей, но неактивна отн. спиртов

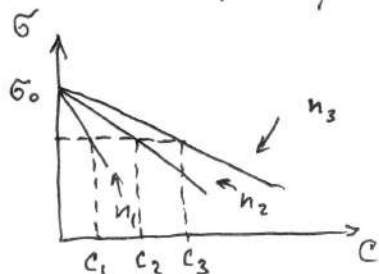
спирты — ПАВ отн. воды, но неактивны отн. УВ (C_nH_{2n+2})

За ПАВ принимается компонент с меньшим собственным поверхностным натяжением.

N12. у-е Шишковского, $\tilde{\sigma} = f(c_{\text{ПАВ}})$, пов. активность:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 - v \ln(1 + Ac) \text{ — у-е Шишковского (эмпирическое)}$$

$\tilde{\sigma}_0$ — ПН растворителя v — константа гом. ряда A — константа вещества (растет в 3 раза на одну новую C_n-группу).



n_i — число C_n групп

$$\begin{cases} n_3 = n_2 + 1 = n_1 + 2 \\ c_1 = \frac{1}{3} c_2 = \frac{1}{9} c_3 \end{cases}$$

правило Фюкля-Траубе.

Если $c \rightarrow 0$ $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 - Avc$ линейный начальный участок

Если $c \rightarrow \infty$ $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 - v \ln(Ac)$

№13. Теоретическое обоснование правила Фюкло-Граубе

Правило: Одно и то же снижение поверхностного натяжения может быть достигнуто при концентрации следующего гомолога в 3-3.5 раза меньшей чем предыдущего.

Обоснование:

Запишем равенство потенциалов ПАВ в объеме и в растворе:

$$\mu_{os} + RT \ln c^{(s)} = \mu_o + RT \ln c$$

$$RT \ln \frac{c^{(s)}}{c} = \mu_o - \mu_{os} = W_{адс}$$

заменяем $\frac{c^{(s)}}{c} = \frac{A \Gamma_{max}}{\delta}$

т.к. почти все ПАВ у поверхности

$$W_{адс} = RT \ln \frac{A \Gamma_{max}}{\delta} = RT \ln A + \underbrace{RT \ln \frac{\Gamma_{max}}{\delta}}_{\text{константа}}$$

с ростом A в 3-3.5 раза $W_{адс}$ растет на $RT \ln(3-3.5)$ из физ. смысла

$$W_{адс} = W_{п} + n W_{неп}$$

\uparrow перенос полярной группы \uparrow перенос "n" CH₂ групп

правилу соотв. область линейной зависимости работы переноса.

№14.

Основным методом изучения адсорбции ПАВ (растворимых) на границе вода-воздух является измерение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации раствора и посл. анализ изотерм адсорбции.

а) у-е Шичкавекого: $\sigma = \sigma_0 - b \ln(1 + Ac)$

$$\frac{d\sigma}{dc} = - \frac{bA}{1+Ac}$$

б) у-е Гиббса: $\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{bA}{1+Ac}$$

$$\Gamma = \frac{b}{RT} \cdot \frac{Ac}{1+Ac}$$

$$\Gamma = \Gamma_m \cdot \frac{c}{\alpha + c} \quad \text{— у-е Ленгмюра}$$

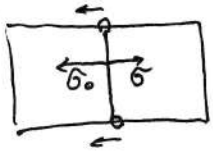
$\Gamma_m = \frac{b}{RT}$ — емкость мономолекулярного адсорбционного слоя

$\alpha = \frac{1}{A}$ — обр. коэфф. A = константе адс. гипотетической реакции.

$\Gamma_m = \frac{1}{N_A S_1}$, S_1 — площадь полярной головки ПАВ

$\delta = \frac{\Gamma_m M}{\rho}$ — толщина адс. слоя , ρ — плотность чистого ПАВ.

№15. Аде. слои неразстворимых ПАВ, двумерное давление, типы пов. пленок.



$\Pi = \sigma_0 - \sigma$ - двумерное давление

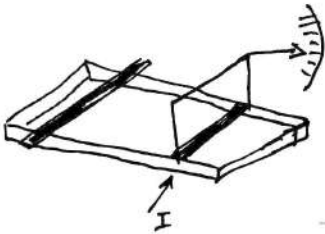
$\Pi = RT \Gamma_m \ln \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m - \Gamma}$ - у-е Ван-Лаара

Показывает, что величина двумерного давления зависит только от адсорбции и \Rightarrow может рассм. в случае слоев неразстворимых ПАВ.

Если $c \rightarrow 0$ $\Pi = \Gamma RT$ (аналог у-я идеального газа).

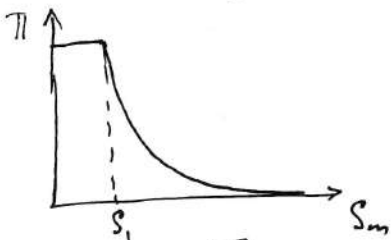
Введем двумерный аналог объема газа $S_m = \frac{1}{\Gamma}$, тогда $\Pi S_m = RT$ - 2-мерное у-е Клапейр-Менделеева.

Прибор Ленгмюра для изучения слоев неразстворимых ПАВ:



кювета с подвиж. барьером (I), связанным с динамометром подвиж. барьер (II) с фиксатором для изм. площади адсорбции. зная $S_{кюветы}$ и $S_{барьера}$ можно найти Π и Γ , построить $\Pi = f(\Gamma)$.

S_1 - собственное сечение молекулы ПАВ



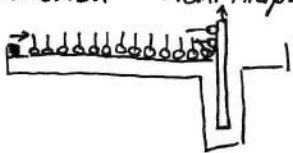
изотерма Π .

Типы пленок:

- газообразные G -пленки (подчиняются уравнению идеального двумерного газа).
- жидкообразные L_2 -пленки (молекулы "лежат" у поверхности, толщина растет \propto ростом Π).
- жидкие L_1 -пленки (\approx все молекулы "стоят" перп. границе, слой почти не сжимает).
- твердые S -пленки (все молекулы стоят, слой нагущен и не сжимается, нет текучести).

Переходы между типами - обычный фазовый переход первого рода.

Пленки Ленгмюра - Блоджетт:



пластину поднимают (опускают) и одновременно поджимают к ней пленку операцию можно проводить многократно, получая слоистые структуры ПАВ.

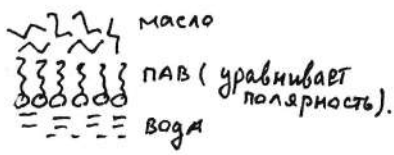
а)

б)

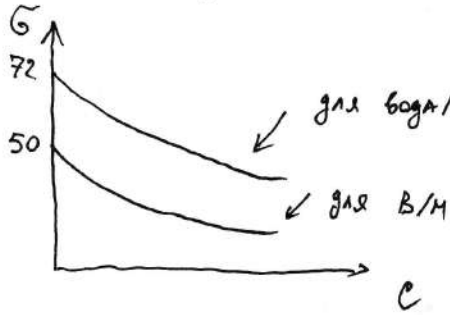
в)

№16. Адсорбция ПАВ на границе жидкостей, ГЛБ - молекула ПАВ.

Правило уравнивания полярностей (Резиндера): На границе двух почти не смешивающихся жидкостей поверхностно активным будет вещество сглаживающее скачок полярностей.



для границы В/М справедлив закон Генри $\frac{c_B}{c_M} = K$, у-е Шичковского $\sigma = \sigma_0 - v \ln(1 + A c)$ и др. закономерности границы вода / воздух.



идут симпатно т.к. основной вклад в эн. σ энтропийный (гидрофобные взаимодействия $c_H - H_2O$) и не зависит от природы второй фазы.

снижение от 72 до 50 $\frac{мФ}{м^2}$ из-за частичной дисперсионной компенсации ванности поверхностных сил.

Если ПАВ растворимо и в воде и в масле, то сущ. равновесие Генри и

$$\Gamma = - \frac{c_M}{RT} \frac{d\sigma}{dc_M} = - \frac{c_B}{RT} \frac{d\sigma}{dc_B} \Rightarrow \Gamma_M = \Gamma_B \frac{c_B}{c_M} = \Gamma_B \cdot K, \quad K - \text{коэфф. распр.}$$

Из-за малой растворимости в одной из фаз K - трудноизмеримо, для его замены ввели ГЛБ - эмпирический коэфф.

$$\text{ГЛБ} = \sum V_i + \gamma, \quad V_i - \text{коэфф. функц. группы}$$

$$\text{ГЛБ} = \gamma + 0.36 \ln(c_B/c_M) - \text{связь ГЛБ и } K.$$

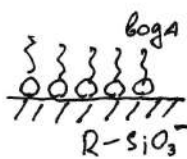
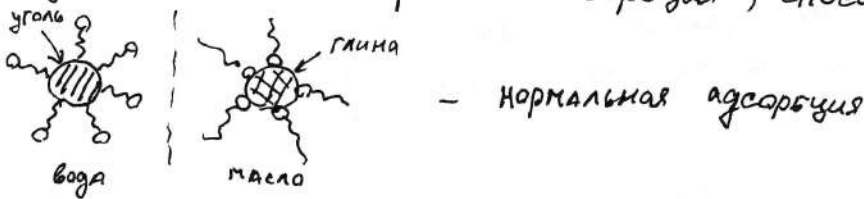
Чем полярнее группа тем выше V_i : $-SO_3Na \approx 40$

$V_i \approx W_{пер}$ (работе переноса группы из раствора к поверхности), $-CH_3 \approx 0.5$

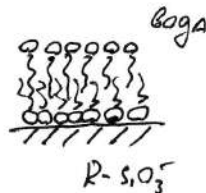
$\text{ГЛБ} \approx W_{адс}$.

№17. Адсорбция на границе Ж / тв. тело

Справедливо правило уравнивания полярностей, но в отличие от Ж/Ж и Ж/Г границ важную роль может играть хемосорбция, способная обращать слои ПАВ.



хим. связи удерживают молекулы ПАВ хвостами в воду



дальнейшее добавление ПАВ идет стандартно

Способность ПАВ за счет хемосорбции модифицировать поверхность широко используют в технике (флотация и др.)

N18. Классификации ПАВ.

а) По ф/х воздействию на поверхность:

1. ПАВ на границе вода-воздух **Смачиватели** (высшие спирты) \Rightarrow исп. для созд. пен.
2. ПАВ на границах комп. сред **Диспергаторы** (разные дифили) исп. для упр. узб. смачив.
3. Высокомолекулярные ПАВ обр. трехмерные структуры (гели) **Стабилизаторы**
4. ПАВ с моющим действием **Мицеллообразователи**.

б) По хим. строению

1. Органические
2. Неорганические
3. Элементоорганические

в) По заряду

1. Анионные
2. Катионные
3. Амфотерные
4. Неионогенные

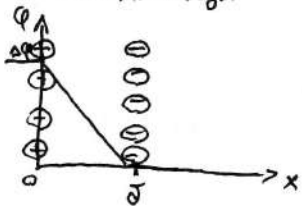
N19 Причины образования ЭЭС и представления о его строении.

Причины:

1. Избирательная адсорбция ионов из р-ра $AgI + I^- \rightarrow [AgI_m I_x^-]$
2. Ионизация молекул поверхности тв. фазы $R-SiO_2H \rightarrow R-SiO_2^-$
3. Поляризация поверхности внешним источником тока
4. Переход ионов металлов в р-р из-за электрохимического равновесия.

Модели:

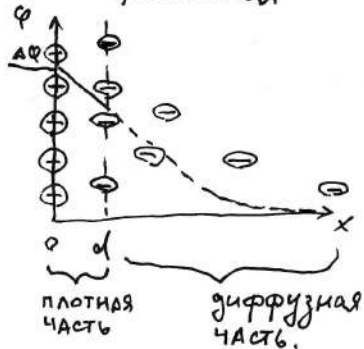
а) Гельмгольца



ЭЭС - две параллельные обкладки плоского заряженного конденсатора.
 \oplus - потенциалопр. ионы \ominus - противоионы, коионы отеснены в среду. $\Delta\phi$ линейно падает между обкладками.

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln i_i + z_i e \phi N_A \Rightarrow -d\phi = \frac{kT}{z_i e} d \ln i_i - \text{у-е Фарадея.}$$

б) Современная



Слой состоит из плотной части (сл. Гельмгольца), иногда разделяется на внутр. (из дегидр. ионов) и внешний (из гидр.) и диффузный слой

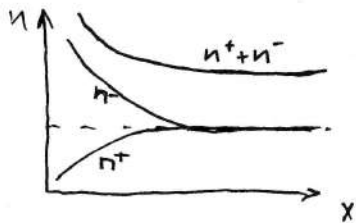
$$\rho_s = -\epsilon_0 \epsilon_0 \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} = \epsilon_0 \epsilon_0 \frac{\phi_0 - \phi_d}{d} - \text{пов. плотность заряда}$$

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_0}{d} - \text{емкость слоя Гельмгольца.}$$

распределение ионов в диффузном слое: $n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \phi(x, y, z)}{kT}\right)$

N20. Плотная и диффузная части, изменение потенциала для слабо и сильно зар. пов-т

В плотной части падение потенциала линейно $\rho_s = -\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = \epsilon_d \epsilon_0 \frac{\varphi_0 - \varphi}{d}$.



концентрация ионов в диффузной части.

$\rho_v = \sum_i n_i z_i e$ связь ρ_v с распр. потенциала описывается у-ем Пуассона:

$$\epsilon\epsilon_0 \nabla^2 \varphi = -\rho_v = -\sum_i n_i z_i e$$

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x, y, z)}{kT}\right)$$

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x, y, z)}{kT}\right)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right) - \text{у-е Пуассона - Больцмана для ДЭС.}$$

для решения уравнения поставим задачу Коши:

1. $x=d$ $\varphi = \varphi_d$ $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = \frac{\rho_s}{\epsilon\epsilon_0}$ - граница с плотным слоем

2. $x \rightarrow \infty$ $\varphi \rightarrow 0$ $\frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0$ - объем раствора.

у-е дает решение $\text{th} \frac{ze\varphi(x)}{4kT} = \text{th} \frac{ze\varphi_0}{4kT} e^{-\alpha x}$, $\alpha = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2ze^2 n_0}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$ обр. толщина ионной атмосферы.

В случае $\frac{ze\varphi}{4kT} \ll 1$ (спр. для коллоидных систем)

$$\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{-\alpha x} - \text{осн. уравнение диффузного слоя!}$$

а) слабозар. поверхность:

$$\frac{\varphi_0 ze}{4kT} \ll 1 \text{ также } \Rightarrow \varphi(x) = \frac{4kT ze \varphi_0}{ze 4kT} e^{-\alpha x} = \varphi_0 e^{-\alpha x} \text{ эксл. падение (классика).}$$

б) сильнозар. поверхность:

$$\varphi_0 \gg \frac{4kT}{ze} \Rightarrow \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) \approx 1$$

$$\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} e^{-\alpha x}$$

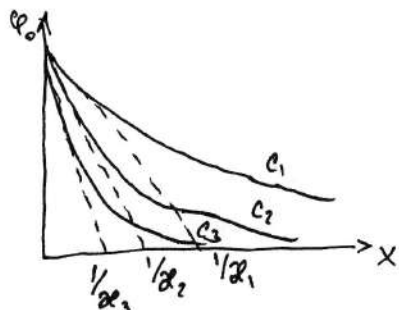
зависит от заряда ионов, но для $x \rightarrow \infty$ все равно эксл. падение. Это объясняется экранированием поверхности противоионами.

N21. Влияние электролитов на ДЭС, ионный обмен.

уравнение для ДЭС: $\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} \ln \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{-\kappa x}$ зависит от конц. электролита

через κ : $\frac{1}{\kappa} = \delta = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2z^2 e^2 n_0}}$

κ характеризует резкость спада потенциала при удалении от зар. поверхности. Чем больше n_0 (конц. электролита) тем быстрее падает потенциал.



$c_1 < c_2 < c_3 \Rightarrow$ электролит поджимает ионную атмосферу.

Ионный обмен: При изменении электролитного состава дисперсионной среды часть новых ионов может войти в двойной электрический слой и вытеснить в среднюю часть старых ионов.

Можно выделить два типа электролитов:

1. индифферентные — не меняют φ_0 , только поджимают атмосферу
2. неиндифферентные — способны менять φ_0 . Часто содержат специфически сорбирующие ионы.

Для инд. электролитов справедливо у-е Никольского:

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = K_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad K_{12} - \text{константа обмена, } c \text{ и } a - \text{ акт. и конц. ионов.}$$

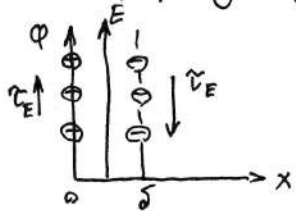
Лиотропные ряды — ряды падения аге. способности $CS^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$

Катиониты / Аниониты — в-ва обменивающие ионы в р-ре.

№22/23. Электрокинетика, у-е Гельмгольца-Смолуховского для электрофореза.

Под действием внешнего электрического поля происходит перенос вещества из-за наличия в нем разделенных зарядов.

Электрофорез - движение частиц дисп. фазы под действием внешнего электр. поля.



При внесении плоского конденсатора в поле напр. E возникает сила тягивающая Φ и выталкивающая \ominus , или напряжение сдвига τ_E .

$$\tau_E = \frac{\epsilon \epsilon_0 \Delta \Phi E}{\delta}$$
 в вязкой среде $\tau_E = \tau_\eta = \eta \frac{dV}{dx}$ закон вязкого трения Ньютона
 в наших условиях $\frac{dV}{dx} = \frac{V_0}{\delta} = \text{const} \Rightarrow \frac{\epsilon \epsilon_0 \Delta \Phi E}{\delta} = \frac{\eta V_0}{\delta}$

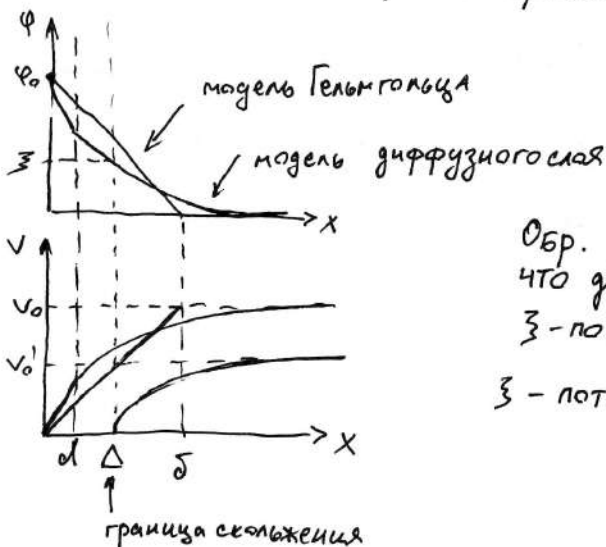
Электроосмос - движение дисп. среды под действием внешнего эл. поля отн. дисп. фазы.

$$V_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 \Delta \Phi E}{\eta}$$
 - у-е Гельмгольца-Смолуховского для электроосмоса.

Для электрофореза у-е Аналогично, но необходим коэффициент учитывающий форму частиц дисп. фазы

$$V_0 = K \frac{\epsilon \epsilon_0 \Delta \Phi E}{\eta}$$

В более точном рассмотрении $\Delta \Phi$ заменяется на ξ - электрокинетический потенциал.



Обр. слоя "закрепленной" жидкости приводит к тому, что движется не весь объем среды и это учитывается ξ -потенциалом, меньшим чем $\Delta \Phi$.
 ξ - потенциал границы скольжения.

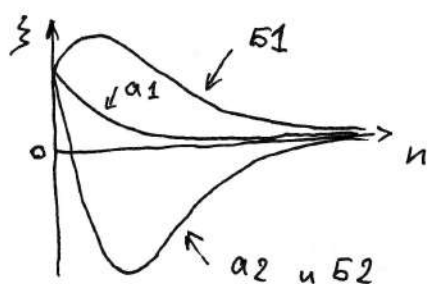
N24. Влияние электролитов на электрокин. явления, строение мицелл гфоб. зольей.

а) индифферентные (не меняют φ_0 , меняют ξ)

1. содержат аналоги противоионов исходного $\Phi Э С$. уменьшают $\frac{1}{\kappa}$ (поджимают, атмосф.) сжатие уменьшает ξ и электрокин. явления ослабевают.
2. содержат отличные от противоионов частицы. сначала также снижают ξ , но затем могут вызвать перезарядку и изменить знак ξ .

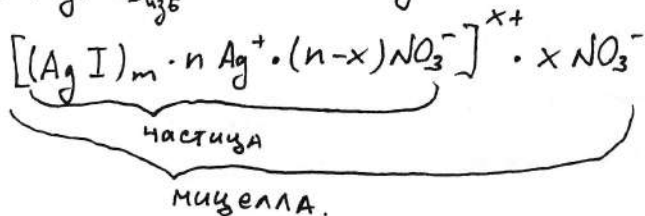
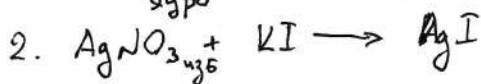
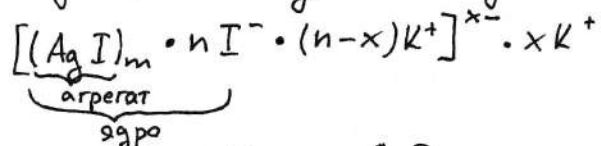
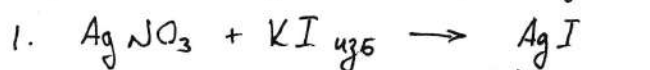
б) неиндифферентные

1. потенциалопределяющие — сначала рост (заряд растет), затем спад (поджим. атм., поджиматься)
2. \ominus потенциалопр. аналог — снижение, затем перезарядка и рост (пока не стант. поджиматься)



точка с $\xi = 0$ — изоэлектрическая точка.

Строение мицелл (на прим. AgI):



N25. Броуновское движение, теория Эйнштейна - Смолуховского.

Броуновское движение - хаотичное тепловое движение частиц дисп. фазы под действием ударов молекул дисп. среды (набл. в отсутствие потоков в-ва и энергии).

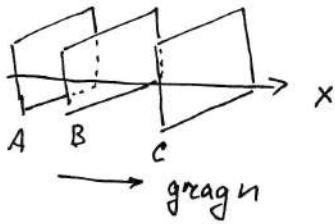
Выберем произвольную ось x и спроецируем на нее траектории частиц

$$\overline{\Delta x}_i = \sum_i \Delta x_i = \sum_i \frac{\Delta x_i}{N} = 0 \text{ т.к. знак произволен}$$

введем $\xi = \sqrt{\overline{\Delta x^2}}$ - среднеквадр. смещение частиц (> 0 всегда).

теория Эйнштейна - Смолуховского:

Пусть есть столбик жидкости с $\frac{dn}{dx} = \text{const}$ - градиентом концентрации.



за время Δt вправо через B перейдет $\frac{1}{2} n_1 \xi$
влево через B перейдет $\frac{1}{2} n_2 \xi$

$$J_d = \frac{n_1 - n_2}{2 \Delta t} \xi - \text{результ. диффузионный поток.}$$

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{\xi}$$

\Downarrow

$$J_d = -D \frac{n_2 - n_1}{\xi} \quad \xi\text{-и Фика.}$$

$$\xi^2 = 2D \Delta t \quad \text{y-c связывает макро и микро свойства вещества.}$$

далее было показано: $K = \frac{6\pi\eta r}{T} \frac{\overline{\Delta x}^2}{2\Delta t}$, $N_A = R/K$ - способ опр. числа Авогадро.

N26. Седиментационно-диффузионное равновесие:

а) седиментация: выпл./оседание под действием разности плотностей.

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g = m_0 g - \text{вес частицы с Архимедовой поправкой.}$$

$$v_s = \frac{m_0 g}{B} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

$$J_s = \frac{m_0 n}{B} - \text{седимент. поток}$$

б) диффузия: перенос в-ва по градиенту концентрации.

$$F_2 = -kT \frac{d \ln n}{dz} \quad \text{вдоль оси } z \text{ одномерной системы.}$$

$$J_d = \frac{n F_2}{B} = -\frac{n kT}{B} \frac{d \ln n}{dz} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dz} = -D \frac{dn}{dz}, \quad D - \text{коэфф. диффузии Фика.}$$

равновесие:

$$J_d + J_s = 0 \Rightarrow kT \frac{d \ln n}{dz} = -m_0 g$$

$$d \ln n = -\frac{m_0 g}{kT} dz$$

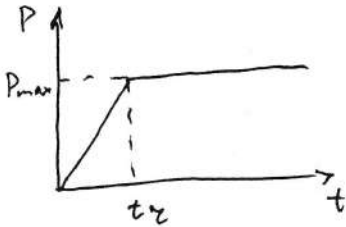
$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{kT}\right) - \text{равновесное распределение частиц по высоте.}$$

№27. седиментационный анализ:

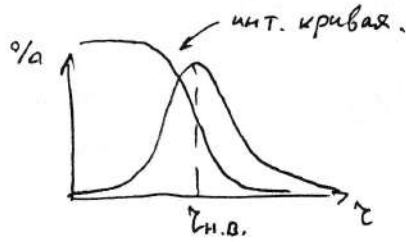
Скорость оседания: $v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$

$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}}$ радиус частиц.

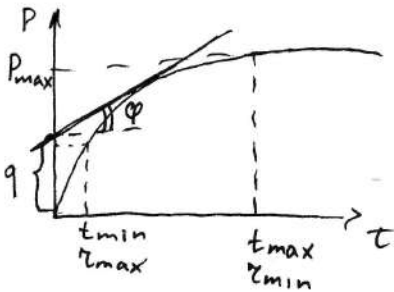
Если система монодисперсна, то



частицы оседают с одной скоростью



Если полидисперсна:



$P = q + \frac{dP}{dt}t$ - у-е Сведберга

q - вес частиц осевших к времени t

$\text{tg } \varphi = \frac{dP}{dt}$

По этим данным строят кривые расп. по размерам.

№28. диффузия и её связь с размерами.

$F = -KT \frac{d \ln n}{dz}$ диффузия вдоль одномерной оси.

$D_d = \frac{qE}{B} = -\frac{nKT}{B} \frac{d \ln n}{dz} = -\frac{KT}{B} \frac{dn}{dz} = -D \frac{dn}{dz}$, $D = \frac{KT}{B} = \frac{KT}{6\pi\eta r}$ коэфф. диффузии.

условие равновесия с седиментацией:

$M(z) = M_0 + RT \ln n(z)$

$M(z) + N_A m_0 g z = \text{Const}$

$\Rightarrow N_A m_0 g z + RT \ln n(z) = RT \ln n_0$

$\ln \frac{n(z)}{n_0} = -\frac{N_A m_0 g z}{RT}$

$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{N_A m_0 g z}{RT}\right)$

$z_{1/e} = \frac{KT}{m_0 g} = \frac{D}{v}$ - высота на которой число частиц убывает в "e" раз

$D = \frac{KTv}{m_0 g} = \frac{KTv}{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g^2}$, $v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$

$D = \frac{KT}{6\pi\eta r}$ - связь коэфф. диффузии с радиусом частиц и вязкостью среды.

N29. Оптические св-ва ДС и методы изучения.

а) Рассеяние по Релею:

условия:

1. Частицы - сферы с $d \approx \frac{1}{30} \lambda$ пад. света
2. Частицы не окрашены, оптически изотропны
3. Концентрация мала
4. Можно не учитывать вторичное рассеяние.

Рассеяние из-за возникновения осциллирующего магнитного момента

$$I_v = 9\pi I_0 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\bar{n} V^2}{R^2 \lambda^4} \sin^2 \varphi$$

λ - пад. света, \bar{n} - конц. частиц
 n, n_0 - показатели преломления
 R - расстояние до наблюдателя.
 φ - угол оси диполя и напр. рассеяния.
 I_0 - мутность среды (τ)

$$R = \int_0^\pi I_v(\varphi) 2\pi R \sin \varphi R d\varphi = 2 I_0$$

↑
 Энергия рассеянного света в сфере.

б) Кажущееся поглощение:

Если смотреть за слоем $I(x)$, то $dI = -R dx = -I \tau dx$

$$I = I_0 e^{-\tau x} \quad \text{з-м Бугера-Ламберта-Бера.}$$

N30. Зародышеобразование в ДС.

Гомогенное: $W = 4\pi \tau^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi \tau^3 \frac{\mu_{cr} - \mu_n}{V_m} =$

↑
 обр. новой поверхности

↑
 снижение потенциала из-за конг.

$$\frac{dW}{d\tau} = 0 \Rightarrow \tau_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{cr} - \mu_n} \quad \text{критический радиус зародыша.}$$

$$W_c = W(\tau_c) = \frac{16\pi \sigma^3 V_m^2}{3(\mu_{cr} - \mu_n)^2} \quad \mu_{cr} - \mu_n = RT \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{пересыщен. раствора.}$$

Гетерогенное аналогично, но W_c снижается т.к. обр. зародыш меньшего объема, но того же радиуса.

N31. Методы получения и очистки ДС.

1. Лиофильные - самопроизвольное диспергирование и мицеллообр.
2. Лиофобные:
 - а) химические - восстановление (Ag, Au золи), окисление ($S, Fe(OH)_3 \dots$), гидролиз, обменные реакции (AgI и др), вспенивание (Бетонит, хлорид).
 - б) физ-химические - изменение T расплава, смена растворителя, конденсация
 - в) физические - истирание, дробление и т.д.

N32. Лиофильные системы, Т/г самопр. диспергирования по Ребиндеру-Цукиму-

Лиофильные системы - Т/г стабильны

рассмотрим прирост энтропии: $\Delta S = R \left(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)$, N_1 - молей фазы, N_2 - молей среды.

$$\ln \left(1 + \frac{N_2}{N_1} \right) \approx \frac{N_2}{N_1} \quad \text{если } N_1/N_2 \ll 1$$

$$\Delta S = R \left(N_1 \ln \frac{N_2}{N_1} + N_1 \right) = R N_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) = R \beta_0 N_1$$

$$\beta_0 = \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right)$$

$$\Delta F = N_1 4\pi r^2 \sigma - T \Delta S$$

$$\Delta F = N_1 4\pi r^2 \sigma - RT \beta_0 N_1$$

у-е: $\Delta F = 0 = 4\pi r^2 \sigma = RT \beta_0$

$$\sigma_c = \frac{RT \beta_0}{4\pi r^2} \quad - \text{ крит. натяжение эмульгир.}$$

Критерий Ребиндера - Цукима:

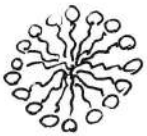
$$RS = \frac{d_m}{b} = \sqrt{\frac{\beta K T}{2 b^2 \sigma}} \geq 5-10 \quad \text{соотв. самопр. диспергированию.}$$

N33. Мицеллообразование в водных и неводных средах, Т/г процесса.

В воде

в масле

За счет амфифильности молекул ПАВ σ снижается
т.е. $\sigma < \sigma_c$ и начинается обр. устойчивых мицелл.



Термодинамика: $m \text{ ПАВ} \rightleftharpoons \text{ПАВ}_m$

$$c_{\text{миц}} = K_{\text{миц}} c_m^m, \quad K_{\text{миц}} - \text{константа мицеллообр.}$$

$$\alpha = \frac{m c_{\text{миц}}}{c_0} - \text{степень мицеллизации}$$

$$\begin{cases} K < K_{\text{крит}} \Rightarrow \alpha = 0 \\ K \geq K_{\text{крит}} \Rightarrow \alpha = 1. \end{cases}$$

$$\Delta G = - \frac{RT}{m} \ln K_{\text{миц}}$$

$K_{\text{миц}}$ соотв $c_{\text{миц}}^*$ (эксп. опр. концентрации мицелл) $K_{\text{миц}} = \frac{c_{\text{миц}}^*}{K_{\text{КМ}} m} \Rightarrow$

$$\Delta G_{\text{миц}} = - \frac{RT}{m} (\ln c_{\text{миц}}^* - m \ln K_{\text{КМ}})$$

$$\Delta G_{\text{миц}} \approx RT \ln K_{\text{КМ}}$$

$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{d(\Delta G)}{d(1/T)} = -RT^2 \frac{d \ln K_{\text{КМ}}}{dT} \quad \text{обычно чуть больше нуля.}$$

Оси. фактор - энтропийный за счет разрушения "замороженной" структуры воды вокруг свободных углеводородных хвостов.

При росте c ПАВ: мицеллы \Rightarrow анизотропные миц. \Rightarrow ленты \Rightarrow гель \Rightarrow кристаллы.

№34. Мицеллообр. и сольвобилизация в прямых и обратных эмульсиях.

Сольвобилизация - включение в состав мицеллы третьего компонента, малорастворимого в дисперсионной среде. Прямая - УВ в водной миц. системе, обратная - полярное в-во в УВ мицеллярной системе.

$$S = \frac{J_{\text{сол}}}{J_{\text{миц}}}, \quad J_{\text{сол}} - \text{число молей сольвобилизир. в-ва}$$
$$J_{\text{миц}} - \text{число молей ПАВ в миц. состоянии.}$$

Иссл. показывают, что при введении УВ анизотричные мицеллы переходят в сферические за счет увеличения макс. возможного диаметра.



$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{сол}}}{RT^2}$$

Сольвобилизация полярных веществ: включаются в состав мицелл наравне с ПАВ



схема мицеллы
смеш. состава.

№35. Пены, получение и строение, устойчивость, применения.

Пена - дисперсия газа в жидкой дисперсионной среде. Типичная лиофобная система.

Основная характеристика - кратность пены $K = \frac{V_{\text{пены}}}{V_{\text{жидк.}}}$

Структурная единица пены - ячейка (пентагональный додекаэдр), + тонкие пленки, в ребрах - каналы Гиббса-Плато.

Устойчивость: низкая за счет изотермической перегонки, стекания жидкости и седиментации пузырьков и т.д.

Получение: диспергирование газа (пенногенераторы), получение газа $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ / хлеб, и др.

Применение: флотация, пожаротушение, пенобетоны и др.

N36. Эмульсии, классификация, определение типа, устойч. и обращение фаз.

Эмульсия - дисперсия жидкости в жидкой дисперсионной среде. Могут быть сколь угодно близки к лиофильным ВС. (Возможен случай самопр. эмульгирования).

Прямая - дисперсионная среда более полярна
 Обратная - дисп. среда менее полярна. } возможно обращение фаз.

Получение: дисп. жидкости (дисп. средой становится та жидкость которой больше, если жидкостей поровну - тип определяется строением ПАВ согласно теории клима.



- образует прямые



- образует обратные.

Определение типа: по электропроводности, по спектрам сол. красителя и т.д.

Разрушение: коалесценция ± изотермическая перегонка.

N37. принцип подбора эмульгаторов, коалесценция.

ПАВ с большим ГЛБ - стаб. прямых эмульсий
 с самым большим - мицеллообразующие
 ПАВ с малым ГЛБ - стаб. обратные эмульсии } ≈ правило Банкрофта.

Коалесценция: слияние капель с обр. навой большего диаметра.

N38. седимент. и агрегативная устойчивость ВС.

Седимент. устойчивость - способность противостоять процессам снижающим ΔF за счет оседания в поле силы тяжести.

агрегативная уст-ть - —" — ΔF за счет уменьшения поверхности раздела.

коалесценция: $\Delta F \approx \sigma \Delta S$

коагуляция: $\Delta F \approx$ частичной компенсацией дисп. сил поверхностей.
 $\Delta F \approx \frac{1}{2} Z N U_k$, $U_k = \frac{A^*}{12 \pi h_0}$, h_0 - толщина прослойки.

Пептизация: ведет к росту энтропии из-за Броуновского движения.

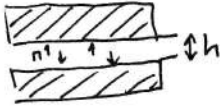
$\Delta S \approx \beta^* N_K$, $\beta^* = \ln \frac{n_a}{n_p}$ ← число част. в агрегате
 ← число част. в р-ре.

$\Delta F = 0 \Rightarrow \frac{1}{2} Z N K - \beta^* N K T = 0$

$U_k < \frac{\beta^* K T}{\frac{1}{2} Z} \approx (10-15) K T$. условие пептизации.

№39. Факторы агрегативной устойчивости (см 38).

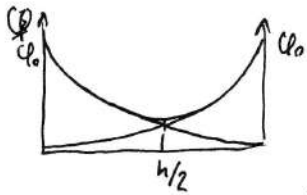
№40. Тонкие пленки (пенные, эмульсионные).



устойчивость Т/д и кинетическая

1. Перекрытие зон (толщиной δ) ведущее к частичной дисп. компенсации. изб. натяжение можно ввести расклинивающее давление $\Pi(h)$: $\Pi(h) = -\frac{dF_{пл}}{dh}$

$$\Pi_{mol} = -\frac{dU_{mol}}{dh} = \frac{d}{dh} \left(\frac{A^*}{12\pi h^2} \right) = -\frac{A^*}{6\pi h^3}$$



$$\varphi(h/2) = 2\varphi_1(h/2), \quad \varphi_1(h/2) = \frac{8kT}{ze} \gamma e^{-\frac{zh}{2}}, \quad \gamma = \text{th} \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right)$$

$$\Pi_{el} = 64n_0kTe^{-zh}$$

$$\Pi_{\Sigma} = 64n_0kT\gamma^2 e^{-zh} - \frac{A^*}{6\pi h^3}$$

$$\Delta F_{пл} = \frac{64n_0kT\gamma^2}{z} e^{-zh} - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

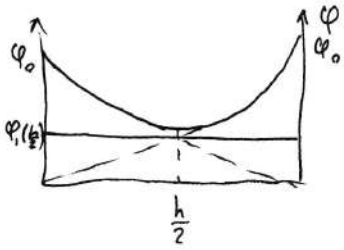
№41. структурно-мех. барьер Ребиндера.

Покрывание поверхности раздела фаз адг. слоем ПАВ, способных обр. гелеобразные структуры лиофилизует поверхность.

Факторы:

1. мех. прочность и устойчивость поверхности (сопр. деформации).
2. лиофильность новой поверхности.
3. стерический фактор (упругое отталкивание).

№42. ДЛФО, коагуляция электролитами.



$$\varphi\left(\frac{h}{2}\right) = 2\varphi_1\left(\frac{h}{2}\right)$$

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x,y,z)}{kT}\right)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum z_i e n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right)$$

краевые условия:

$$\left. \begin{array}{l} \text{а) } x=d \quad \varphi = \varphi_d \quad \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=d} = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho_{\sigma} \\ \text{б) } x \rightarrow \infty \quad \varphi \rightarrow 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0 \end{array} \right\} + \text{переход к гип. функциям}$$

$$\text{th}\left(\frac{z e \varphi(x)}{4kT}\right) = \text{th}\left(\frac{z e \varphi_0}{4kT}\right) e^{-\kappa x}$$

1. φ_0 мало:

$$\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} \cdot \frac{ze\varphi_0}{4kT} e^{-\kappa x}$$

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{-\kappa x}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0 kT}} - \text{обр. толщ. двойн. атм.}$$

2. φ_0 велико: $\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} e^{-\kappa x}$

Коагуляция:

$$K_c = \frac{(\epsilon \epsilon_0)^3 \gamma^4 (kT)^5}{(A^*)^2 (ez)^6} - \text{конц. при которой коагулирует}$$

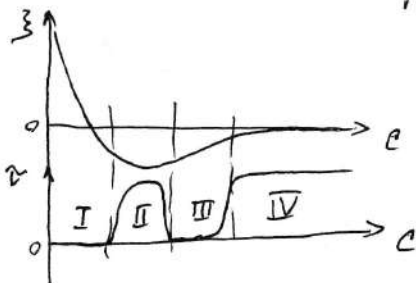
правило Шульца - Гарди:

$$M^+ / M^{2+} / M^{3+}$$

$$1 / 0.015 / 0.0016$$

(частный случай K_c)!

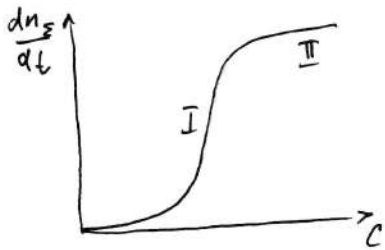
№43. Влияние электролитов на ξ , зоны коагуляции.



I, III - зоны устойчивости
II, IV - зоны коагуляции.

Вторая зона из-за перезарядки поверхности индифферентными электролитами.

НЧЧ. Кинетика быстрой коагуляции.



I - область медленной коагуляции
 II - область быстрой коагуляции.

Из-за столкновения двух частиц в области быстрой коагуляции обр. одна частица с вероятностью 100% \Rightarrow конц. дифф. уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2k$$

его решение: $n = \frac{n_0}{1 + t/t_k}$, $t_k = \frac{1}{kn_0} = \frac{3\eta}{8n_0kT}$ время полувывода

к коагуляции приводит все столкновения из-за броуновского движения и тока / оседания в потоке среды.

N45 Структурообр. в дисп. системах, основные типы структур.

структурообразование - результат самопроизвольно протекающих процессов агрегации частиц, приводящих к снижению ~~энергии~~ поверхностной энергии частиц.

Основная характеристика P_c [Н/м²] - прочность материала

типы:

а) Глобулярный - совокупность шариков, связанных только в местах контактов

$P_c = \chi P_1$, χ - число контактов в единице площади поверхности разрушения

$\chi \approx \left(\frac{1}{2z}\right)^2$ P_1 - прочность инд. контакта

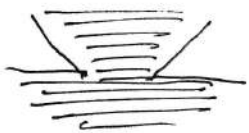
б) ячеистый - в отвержденных пенах и конденсатах полимеров

в) волокнистые - при анизотропных условиях структурообразования

г) компактные микрогетерогенные структуры (композиты, кости, древесина).

N46. ВС с фазовыми контактами их обр. и свойства.

В фазовом контакте в непосредственное соприкосновение приходят площади фаз \gg молекулярных ($10^2 - 10^3$ атомных связей). Сцепление обеспечивается силами когезии



Переход подобен границе зерен макрофазы

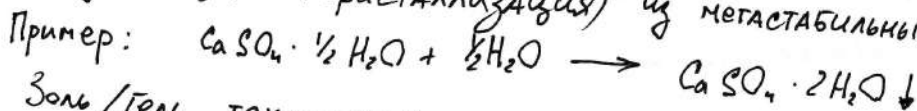
$$P_d \approx \frac{10^2 e^2}{6^2 4\pi \epsilon_0} \sim 10^{-7} \text{ Н для одного фазового контакта.}$$

Фазовые контакты разрушаются и образуются необратимо

Образование:

а) спекание и прессование порошков

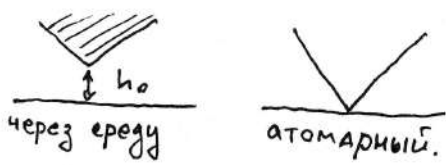
б) конденсация (кристаллизация) из метастабильных растворов / расплавов.



Золь / Гель технология синтеза силикатных носителей.

№47. Коагуляционные структуры, природа контактов, тиксотропия.

В коагуляционных структурах взаимодействие частиц ограничивается их соприкосновением через прослойку дисперсионной среды или отг. атомарными контактами.



$$\mu_k \approx \frac{A^* \sigma}{12 h_0}$$

h_0 - толщина зазора
 σ - радиус кривизны в т. контакте.

Для таких контактов, ввиду дисперсионной природы, характерна невысокая механическая прочность $P \approx \chi \mu_k / h_0$ и обратимость при мех. обработке (тиксотропия).

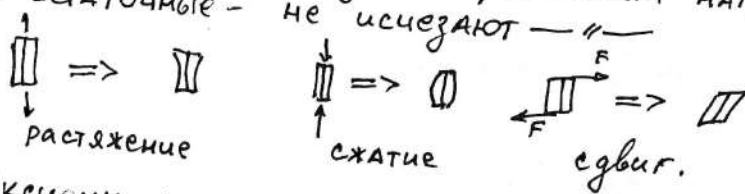
Введение ПАВ (усиление сродства к дисперс. среде) снижает μ_k и, следовательно снижает прочность контакта. Если $\mu_k \ll kT$, то система флокулируется и приобретает агрегативную устойчивость.

№48. Основы реологии, модели упругого, вязкого, пластичного поведения.

Реология - наука изучающая деформации и текучесть тел.

Деформация - изменение формы тела без нарушения сплошности

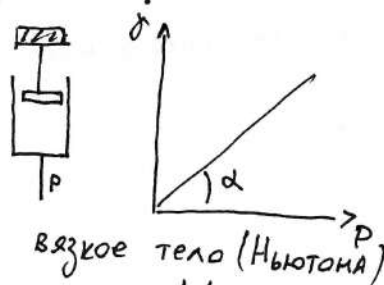
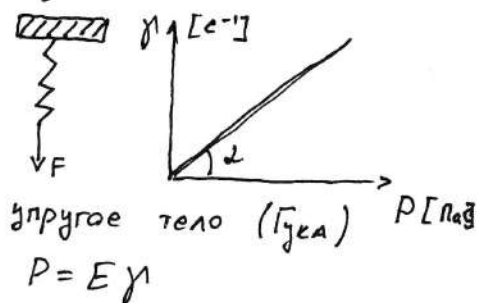
- а) упругие - исчезают при снятии нагрузки
- б) остаточные - не исчезают - "



Аксиомы реологии:

1. При равномерном всестороннем сжатии все тела ведут себя как идеально упругие
2. Любая физ. система обладает полным набором реологических свойств: упругость, пластичность, вязкость, прочность.

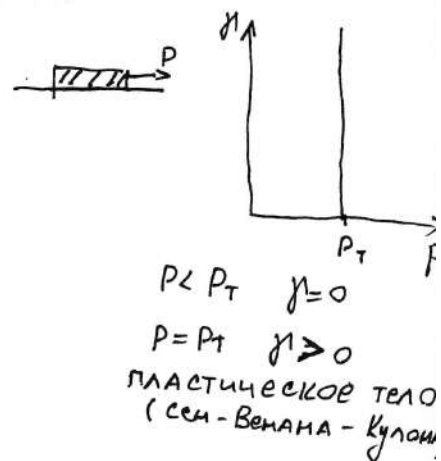
Модели:



$$P = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2 dy} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$$

$$P = \eta \dot{\gamma}$$



149. Реологические свойства свобододисп. систем γ -я Ньютона и Эйнштейна.

Вязкость разбавленных свобододисперсных систем определяется главным образом вязкостью дисперсионной среды (может быть от 10^{-5} Па·с до 10^{20} Па·с).
воздух стекло

С ростом конц. дисперсной фазы она начинает влиять.

γ -е Эйнштейна:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi$$

η - вязкость частиц

η_0 - вязкость среды

φ - объемная доля частиц

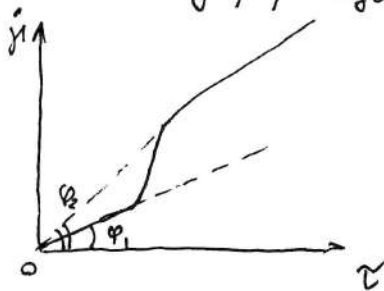
k - коэфф. формы частиц
 ≈ 25 для сферических

γ -е Ньютона:

$$P = \eta \frac{dV}{dy} = \eta \frac{d^2x}{dt dy} = \eta \frac{d\dot{\gamma}}{dt} = \eta \dot{\gamma}^n, \quad \dot{\gamma} - \text{скорость деформации сдвига.}$$

[Па] [Па·сⁿ]

Если молекулы / частицы дисп. фазы могут заметно искривляться из-за деформаций, то вязкость системы не снижается, а растет с увеличением скорости деформации - такие системы называются не ньютоновскими (аномалии).

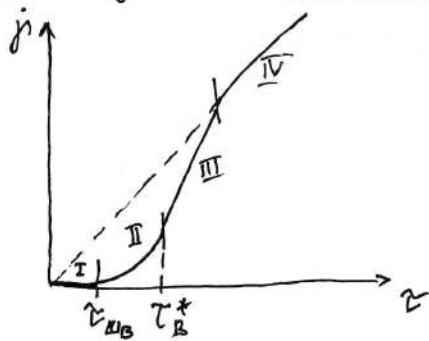


$$\text{ctg } \alpha_1 = \eta_{\max}$$

$$\text{ctg } \alpha_2 = \eta_{\min}$$

150/51. Реологические свойства связнодисп. систем, уравнения Бингама.

Изменяются в широком интервале от подобия твердым телам (структура не разрушена) до подобия ньютоновским жидкостям (структура полностью разрушена).



полная р. кривая связнодисп. системы (с коагуляционными контактами!)

I - малый сдвиг, система ведет себя как тв. тел

II - медленное вязкопластическое течение по Шведову (структура почти не нарушена).

III - контакты разрушаются, усиливается вязкое течение (по Бингаму)

IV - структура разрушена и система ведет себя как ньютоновская жидкость.

γ -я Бингама:

$$\tau - \tau_B^* = \eta_B \dot{\gamma}$$

$$\eta_{\text{эфф}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_B \frac{1}{1 - (\tau_B^*/\tau)}$$

Время между полным восст. разрушенной структуры и снятием разрушающего воздействия - t_T (период тиксотропии).

N52.

Эффект Ребиндера - снижение механической прочности среды из-за обратимых физико-химических взаимодействий с жидкой фазой.

Причина - снижение свободной поверхностной энергии за счет дисперсионного взаимодействия с жидкостью (снижается работа образования новой поверхности).

Факторы:

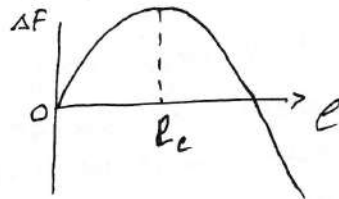
1. химическая природа среды и твердого тела
2. реальная (дефектная) структура твердого тела
3. условия проведения опыта (сила и напр. воздействия, длительность и др.).

$W_{упр} = \frac{P^2}{2E}$ - упр. энергия деформации, P - напряжение на разрыв.

$\Delta F_{упр} \sim - \frac{P^2 l^2}{2E}$, l - длина трещины

$\Delta F \sim 2\sigma l - \frac{P^2 l^2}{2E}$

↑ рост энергии из-за обр. пов.
↑ уменьшение энергии из-за снятия упр. напр.



$l_c \sim \frac{4E\sigma}{P^2}$

трещины с $l > l_c$ вызывают макроск. разрушение
 $l < l_c$ зализываются

$P_0 \sim \sqrt{\frac{4E\sigma^3}{\rho^2}}$ реальная прочность тв. тела

$P_{ид} \sim \frac{\sigma}{\rho} \sim E \sim \sqrt{\frac{6E^3}{\rho}}$ идеальная прочность твердого тела

$\frac{P_0}{P_{ид}} = \sqrt{\frac{\rho}{\rho_0}}$, ρ - межатомное расстояние, ρ_0 - Гриффитса.