

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Кафедра физической химии

Т. Грэм (1861): гелеподобные “**коллоиды**” Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , белки, гуммиарабик, крахмал, танин и “**кристаллоиды**” NaCl , сахароза.

“Коллоиды”: неустойчивость во времени, низкая скорость диффузии, *отсутствие* (!) осмотического давления, неспособность проникать через мембраны.

“коллоид” (“колла” ($\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$), “клей”).

ОТСЮДА: исторически сложившееся название дисциплины
«**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**»



Thomas Graham

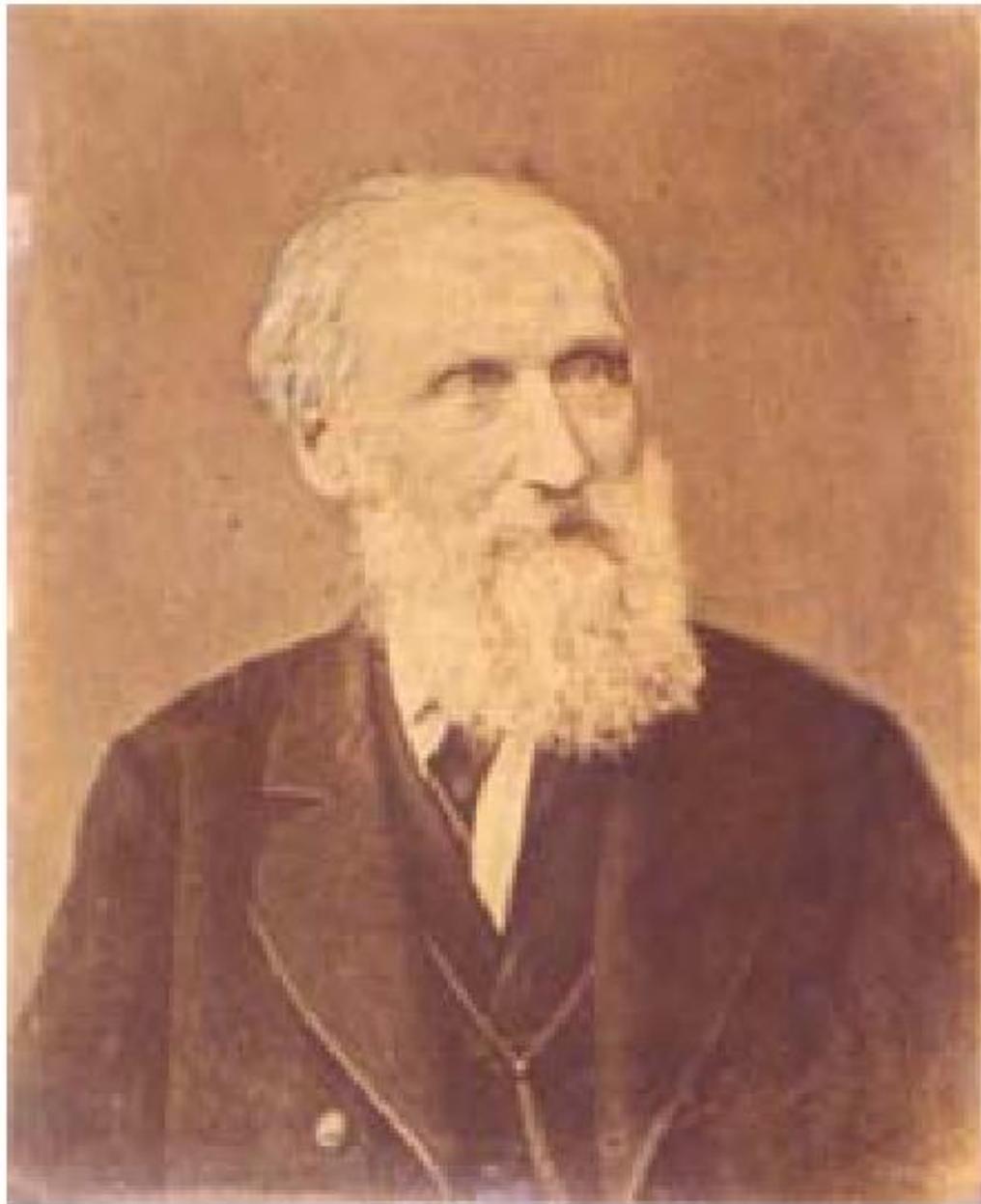
Ещё раньше, в начале XIX века:

И. Берцелиус: “псевдорастворы” с необычными свойствами, неустойчивы и способны рассеивать свет.

Ф. Сельми: прозрачные водные растворы веществ, малорастворимых в воде (S, AgCl, берлинской лазури) содержат более крупные частицы, чем в “истинных” растворах (например, растворах NaCl в воде).

К. Негели: “мицеллы” (mīca = частица, крошка) – полимолекулярные агрегаты; растворы таких агрегатов: “золи” (нем. Sole, лат. Solutio = раствор).

Гидрозоли, органозоли, аэрозоли.



Francesco Selmi

А. И. Ходнев (1847): особенные свойства “телеподобных веществ” (в современной терминологии – биоколлоидов).

М. Фарадей (1857): частицы зольей серебра и золота в воде остаются металлическими.

М.Фарадей, Дж. Тиндэлл: явление опалесценции (рассеяние света) золями.

И.Г. Борщов (1869): “коллоиды состоят из кристаллических сложных частиц, имеющих неравные измерения и расположенных в веществе несимметрично”.

П. Шеррер и П. Дебай (1918 – 1920): в гидрозольях золота частицы металла имеют обычную кристаллическую структуру.

П. П. Веймарн (начало XX века): одно и то же вещество в зависимости от условий, в том числе и от растворителя, может образовывать как коллоидные, так и истинные растворы.

Так, типичный (в воде!) “кристаллоид” NaCl в некоторых органических растворителях (эфире, бензоле) образует коллоидные растворы. В то же время канифоль и мастика в этиловом спирте образуют истинные растворы, а в воде – золи.

П. П. Веймарн получил более 200 типичных “кристаллоидов” в коллоидном состоянии.

Вольфганг Оствальд (1914):

“Коллоидная химия не является учением о свойствах специальной группы веществ, напротив, она изучает физико-химическое состояние, присущее всем веществам”.

Г. Зигмонди и Г. Зидентопф (1903): создание **ультрамикроскопа**, что позволило косвенно наблюдать частицы размером меньше 10^{-7} м, невидимые в обычный микроскоп.

А. В. Думанский (1909): центрифугирование зольей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Sb_2S_3 .

Работы Т. Сведберга. Создание **ультрацентрифуги** позволило исследовать дисперсность и быстро выделять коллоидные частицы из растворов.

Классические экспериментальные работы Т. Сведберга, Ж. Перрена, Л. де Бройля и других по исследованию броуновского движения, подтвердившие правильность созданной А. Эйнштейном и М. Смолуховским (1905–1906) молекулярно-кинетической теории, были выполнены на коллоидно-химических объектах.

Признаки коллоидных систем:

ГЕТЕРОГЕННОСТЬ И ДИСПЕРСНОСТЬ

ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА И ДИСПЕРСИОННАЯ СРЕДА

Роль поверхности раздела

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ – ЭТО ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Поверхностные явления наблюдаются на любой границе раздела фаз, но особую роль они играют в дисперсных системах, которые имеют большие избытки поверхностной энергии.

Поэтому и принято говорить о коллоидном состоянии вещества как об особом состоянии в смысле способности к различным взаимодействиям.

Доля атомов, лежащих на границе раздела, тем больше, чем мельче частицы.

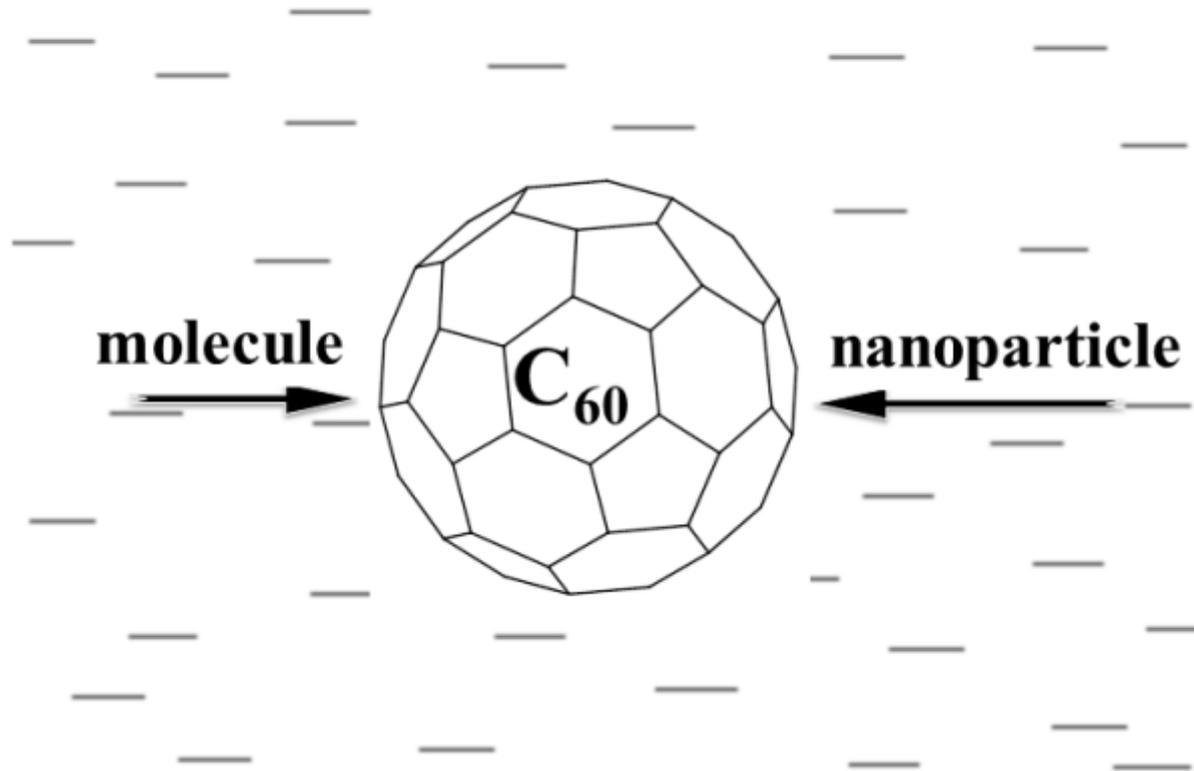
Предельный случай: графен и одностенные углеродные нанотрубки

Граница: 10^{-9} м = 1 нм = 10 Ангстрем

10^{-10} m

10^{-9} m

10^{-8} m



Почва: дисперсия разных минералов и органических веществ растительного и животного происхождения в коллоидном состоянии.

Облака, пыль и дым: дисперсные системы.

К дисперсным системам относятся нефть, лаки, краски, моющие средства, полимеры, бумага, ткани, молоко, масло, другие продукты питания и т. д. Наконец, тело человека содержит гели и растворы высокомолекулярных соединений, а кровь состоит из зольей, макромолекул и капель эмульсий.

Коллоидная химия – это химия реальных тел.

Длительное встряхивание твердого сульфида мышьяка с водой: насыщенный раствор с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г As_2S_3 в 1 литре воды.

В то же время, специальными методами можно приготовить желтые достаточно прозрачные коллоидные растворы сульфида мышьяка (с небольшой примесью H_2S), которые содержат до 70 г As_2S_3 в 1 литре воды.

Подобные растворы имеют ряд характерных свойств:

- 1) Они рассеивают свет (в частности, наблюдается “эффект Тиндэлла”).
- 2) Они проходят без изменений через обычные фильтры, напоминая этим истинные растворы. Но на ультрафильтрах коллоидно растворенное вещество задерживается.
- 3) Они характеризуются очень низкими значениями коллигативных свойств.
- 4) Диффузия частиц протекает медленно.
- 5) При электролизе практически вся масса коллоидно растворенного вещества скапливается вблизи одного из электродов.
- 6) При длительном хранении такие растворы во многих случаях устойчивы, но могут быть осаждены в центробежном поле (в центрифуге), либо путем прибавления очень малых количеств электролитов.

Поверхностные явления представляют интерес и сами по себе

Адсорбция и её роль в природе, технологии, в катализе

Монослои, двумерно и одномерно протяженные дисперсные системы

1 м³ масла, нерастворимого в воде, но способного растекаться по ее поверхности, может, образовав мономолекулярную пленку (например, толщиной 2.5 нм), покрыть площадь воды, которая равняется 400 км²

Прикладное значение коллоидной химии

Коллоидная химия и нанохимия

Квантовые эффекты и нанотехнологии

В 2010 г. в мире производилось около 800 видов наноматериалов, объемы производства некоторых из них составляли: углеродные нанотрубки – 350 тонн, наносеребро – 500 тонн, наноразмерные частицы TiO_2 – 5000 тонн.

Проблемы экобезопасности нанотехнологий

Своеобразие объектов и задач коллоидной химии вызвало появление ряда новых методов исследования, характеризующих развитие коллоидной химии как самостоятельной науки: ультрацентрифугирование, ультрафильтрация, диализ и электродиализ, электроосмос и электрофорез, нефелометрия и ультрамикроскопия, электронная микроскопия, применение рентгенографического и электронографического анализа для определения дисперсности.

ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Мерой измельченности вещества в дисперсных системах является **степень дисперсности**, или просто **дисперсность** D – обратная величина линейного размера частицы a :

$$D = 1/a .$$

Монодисперсные и полидисперсные системы

Приняты два способа выражения удельной поверхности:

$$s_{уд} = s / V$$

(в м^{-1} или см^{-1})

и:

$$s_{уд} = s / m$$

(в $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ или $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)

Связь с плотностью:

$$s_{уд} = \frac{s}{V\rho}$$

Для неплоских поверхностей вводится понятие кривизны:

$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{ds}{dV}$$

Для сферы кривизна равна:

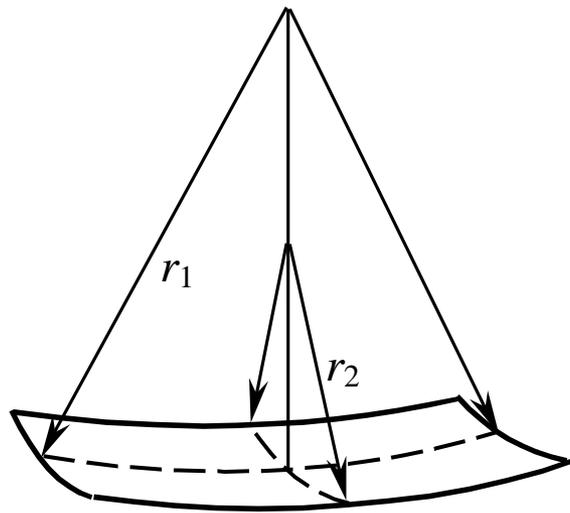
$$K = \frac{1}{2} \cdot \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{1}{r}$$

Для цилиндра:

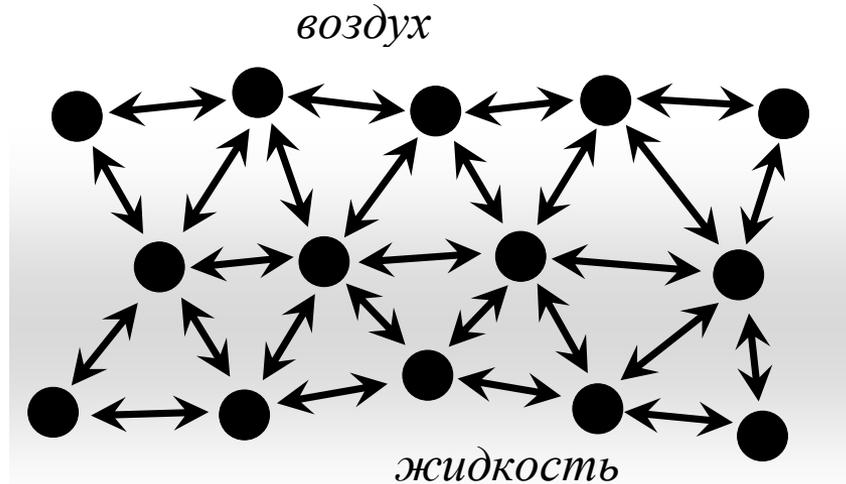
$$K = \frac{1}{2r}$$

Для поверхности неправильной формы кривизна в
данной точке:

$$K = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$



Поверхностное натяжение, σ

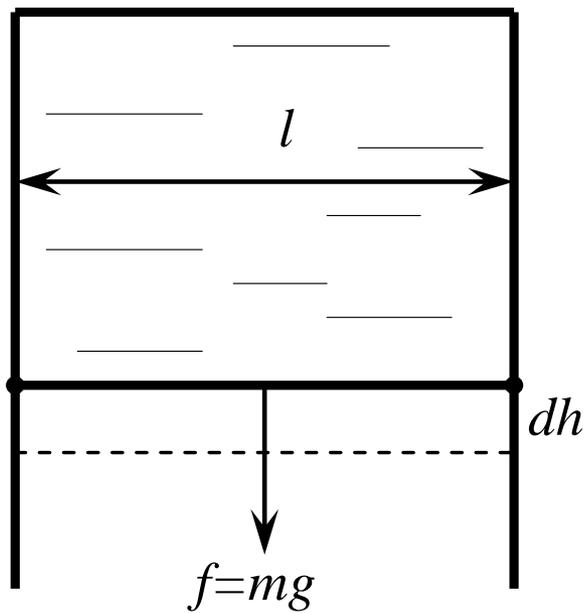


$$\Delta G^s = W = \sigma s$$

Для границы раздела вода – воздух значения σ при 25 °С составляет 0.072 Дж·м⁻².

Силовая трактовка поверхностного натяжения (surface tension)

$$1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$$



Опыт Дюпре

$$\sigma = f / 2l$$

Природа межмолекулярных сил

1. «Универсальные» взаимодействия: ориентационные, дисперсионные и индукционные.
2. «Специфические» взаимодействия: прежде всего – это водородные связи.

Лиофильность и лиофобность. Гидрофобные взаимодействия

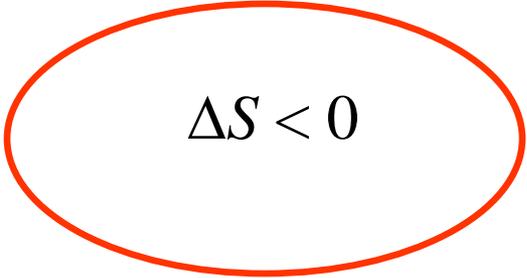
«лио» (λυω) означает жидкость, растворитель,

«филео» (φιλεω) значит любить,

а «фобос» (φοβοζ) бояться, ненавидеть.

Гидрофобная гидратация

«Обледеневание» воды вокруг больших неполярных молекул или радикалов


$$\Delta S < 0$$

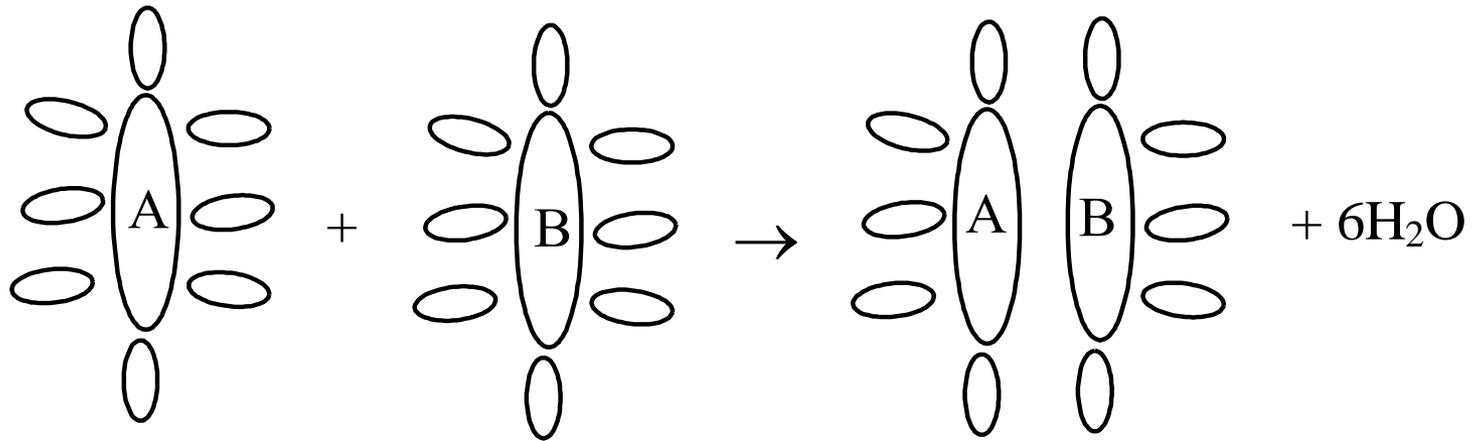
Низкая растворимость углеводородов в воде (при одновременной экзотермичности процесса):

$$\Delta H^0_{\text{раств.}} < 0, \Delta G^0_{\text{раств.}} > 0,$$

тогда:

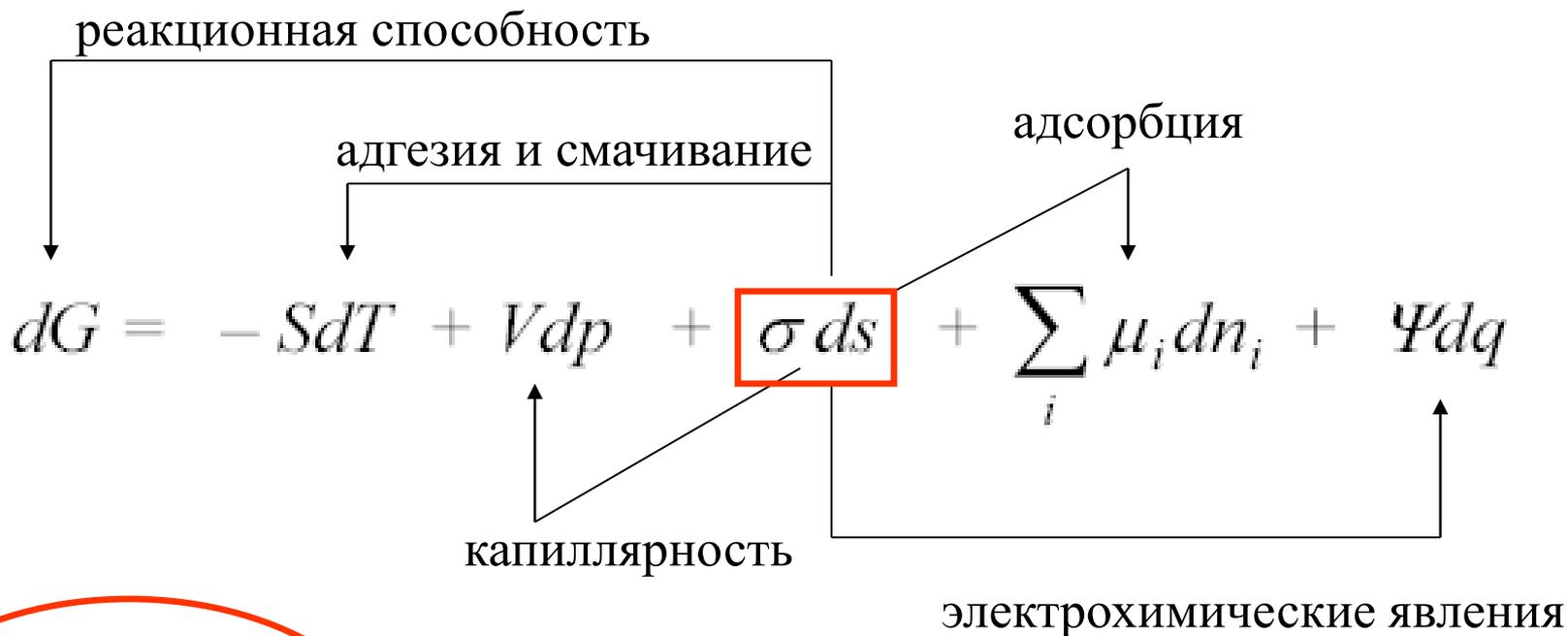
$$\Delta S^0_{\text{раств.}} = (\Delta H^0_{\text{раств.}} - \Delta G^0_{\text{раств.}}) / T < 0$$

Гидрофобное **взаимодействие** имеет энтропийную природу:



$$\Delta S > 0$$

Классификация поверхностных явлений



$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p,n_i,q}$$

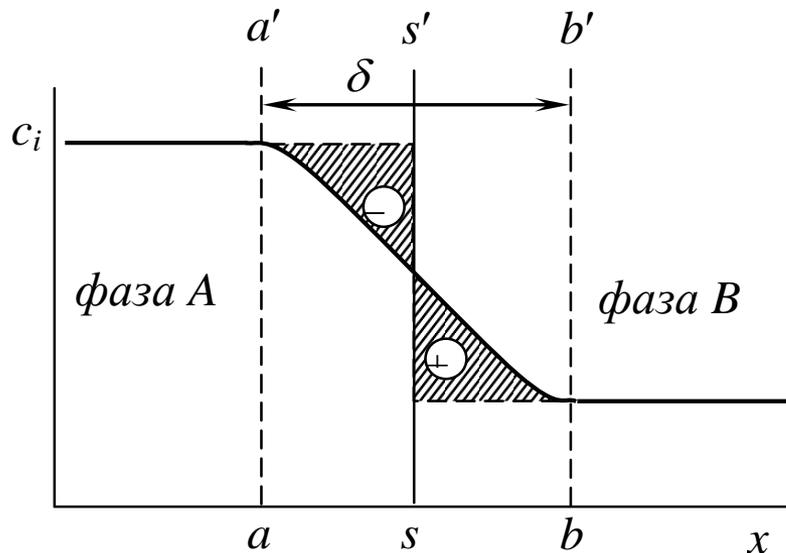
$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p,n_i,q} = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i,q}$$



Josiah Willard Gibbs

Термодинамические функции поверхностного слоя

Гиббс ввел понятие **поверхности разрыва** (surface discontinuity): это неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом.



Метод избыточных величин Гиббса.

Гиббс ввел понятие **разделяющей поверхности** (dividing surface, $ss \hat{}$):

это геометрическая поверхность, воспроизводящая форму поверхности разрыва и располагающаяся параллельно ей.

$$n_i^s = n_{\text{реальн}} - (n_A + n_B)_{\text{идеализ.}}$$

Гиббсовская адсорбция:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{S}$$

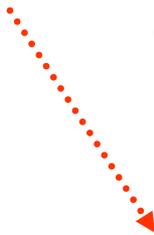
$$U_s = U_{\text{реальн}} - (U_A + U_B)_{\text{идеализ}}$$

Полная поверхностная энергия

Для объёмной фазы:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i .$$

Для поверхностного слоя:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s$$


$$dU = T^I dS^I - p^I dV^I + \sum_i \mu_i^I dn_i^I + T^{II} dS^{II} - p^{II} dV^{II} + \\ + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} + T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s .$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i, q}$$

$$G^s = G_s \cdot s,$$

$$G^s = G_s + s(dG_s/ds),$$

$$dG_s/ds = 0 \text{ (для индивидуальных веществ)}$$

(если кривизна не слишком велика)

Для конденсированных систем сжимаемость очень мала: $(\partial V/\partial p)_T \rightarrow 0$,

$U = H$ и $F = G$:

$$U_s = G_s + TS_s = G_s - T(\partial G_s/\partial T)_p.$$

Поскольку $G_s = \sigma$, то

$$U_s = \sigma - T(\partial \sigma/\partial T)_p = \sigma - T(\partial \sigma/\partial T)_V.$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса–Гельмгольца.

$(U_s - \text{полная поверхностная энергия})$

Экспериментальные данные показывают, что вдали от критической температуры $T_{кр}$ во многих случаях значение σ уменьшается приблизительно линейно с ростом T .

При $T \rightarrow T_{кр}$ $(d\sigma/dT) \rightarrow 0$, и поверхностный слой исчезает ($\sigma \rightarrow 0$). В линейной области:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = const; \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0$$

Поэтому дифференцирование уравнения для U_s по T дает:

$$\frac{\partial U_s}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} - T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right) = 0 .$$

Таким образом, полная поверхностная энергия является
температурным инвариантом

$$U_s = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p.$$

Для воды при 298 К значения $d\sigma/dT$ составляет $-0.1541 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$.

Следовательно, $U_s = 118 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$

Для ртути $d\sigma/dT = -0.2330 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ и $U_s = 543 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Полуэмпирическое уравнение Этвеша :

$$\sigma V_M^{2/3} = \text{const} (T_{кр} - T - b) .$$

V_M – молярный объем, $T_{кр}$ – критическая температура.

Как показывает опыт, уже при $T = (T_{кр} - b)$ граница раздела жидкость–пар начинает исчезать, и $\sigma \rightarrow 0$.

В единицах СИ $\text{const} = 2,1 \cdot 10^{-7}$ для неполярных жидкостей,

$\text{const} < 2,1 \cdot 10^{-7}$ для полярных жидкостей,

и $\text{const} > 2,1 \cdot 10^{-7}$ для жидкостей с большой молекулярной массой.

Энергетические характеристики поверхностей некоторых жидкосте

при 298 К

Вещество	U_s , мДж·м ⁻²	σ , мДж·м ⁻²	TS_s , мДж·м ⁻²
<i>n</i> -Гексан	49.5	18.41	31.09
<i>n</i> -Октан	48.4	21.78	26.62
Этанол	46.4	22.03	24.37
Октанол-1	50.8	27.53	23.27
Уксусная кислота	55.9	27.79	28.11
Масляная кислота	54.5	26.74	27.4
Этиламин	48.1	20.4	27.7
<i>n</i> -Пропиламин	50.4	22.4	28.0
Вода	118.1	71.95	46.15
Ртуть	542.0	473.5	68.5

Поверхностное натяжение некоторых веществ

Вещество	Агрегатное состояние	T, K	$\sigma,$ $\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$
Гелий	Жидкость	3	0,22
Азот	Жидкость	78	8,27
Гексан	Жидкость	298	17,9
Муравьиная кислота	Жидкость	298	36,6
Вода	Жидкость	298	71,95
Ртуть	Жидкость	298	473,5
Кварцевое стекло	Твердое	298	740
Алюминий	Твердый	298	1909
Железо	Твердое	298	3959

Правило Антонова

Межфазное натяжение
для взаимно насыщенных жидкостей:

$$\sigma_{ж_1/ж_2}^* = \sigma_{ж_1/газ}^* - \sigma_{ж_2/газ}^*$$

Межфазное натяжение ($\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$) на границе вода – органический растворитель

Система	t °С	$\sigma_{\text{ж}_1/\text{газ}}$	$\sigma_{\text{ж}_2/\text{газ}}$	$\sigma_{\text{ж}_1/\text{ж}_2}$	
		водный	органи- ческий	вычислено	эксперимент
Вода – бензол	19	63.2	28.2	35*	34.4
Вода – анилин	26	46.4	42.2	4.2	4.8
Вода – CCl_4	17	70.2	26.7	43.5	43.8
Вода – $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	18	26.3	21.5	4.8	4.8

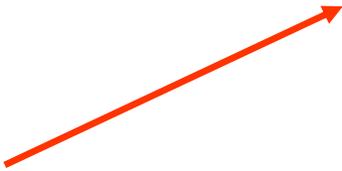
* разница значений для взаимно ненасыщенных) жидкостей составляет $44 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Парахор

Бачинский и Маклеод:

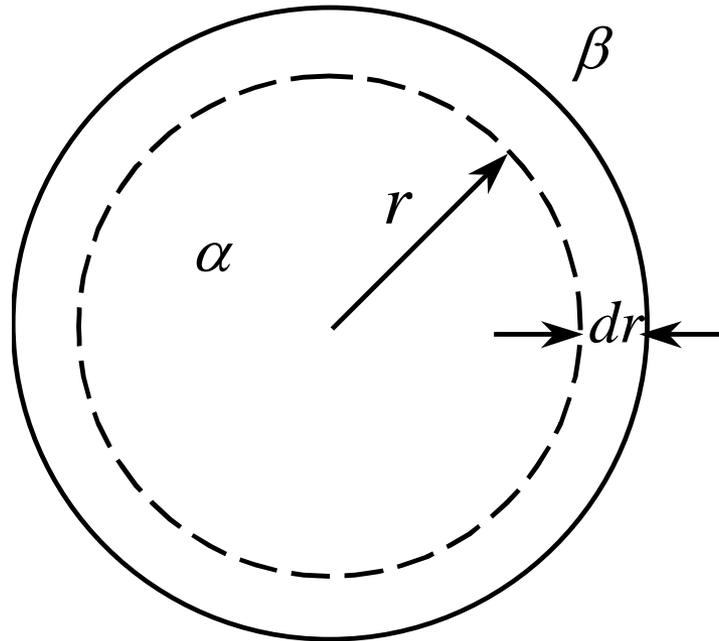
$$\sigma = k (\rho_{ж} - \rho_{пар})^4 ,$$

Сагден:

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho_{ж} - \rho_{пар}}$$


Парахор практически не зависит от температуры.

Капиллярное давление. Формула Лапласа



$$dF = -S^\alpha dT^\alpha - p^\alpha dV^\alpha - S^\beta dT^\beta - p^\beta dV^\beta - S^s dT^s + \\ + \sum_i \mu_i^{\bar{\delta}} dn_i^{\bar{\delta}} + \sum_i \mu_i^{\text{B}} dn_i^{\text{B}} + \sum_i \mu_i^{\text{S}} dn_i^{\text{S}} + \sigma ds .$$

$$dV^\alpha = -dV^\beta$$

Пусть $T = const$, $dn_i = 0$:

$$dF = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma ds;$$

$$dF = -(p^\alpha - p^\beta) dV^\alpha + \sigma ds.$$

В равновесии $dF = 0$:

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \sigma(ds/dV) = 2\sigma K,$$

где p^α и p^β – давление внутри фаз.

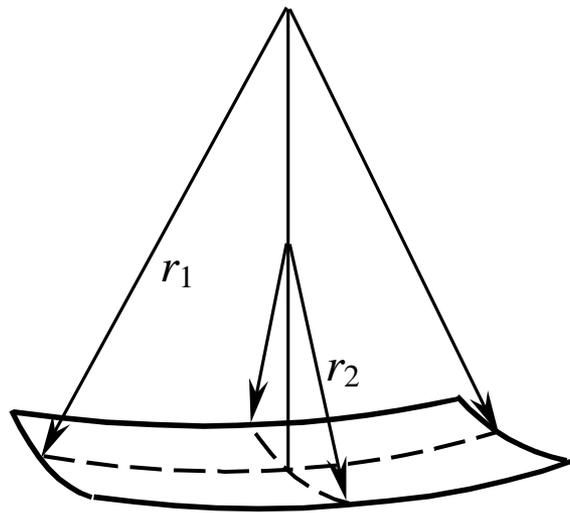
Формула Лапласа для капиллярного давления

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} \longrightarrow \text{Для сферы}$$

$$\Delta p = \pm \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \longrightarrow \text{Для поверхностей неправильной формы}$$

Для поверхности неправильной формы кривизна в
данной точке:

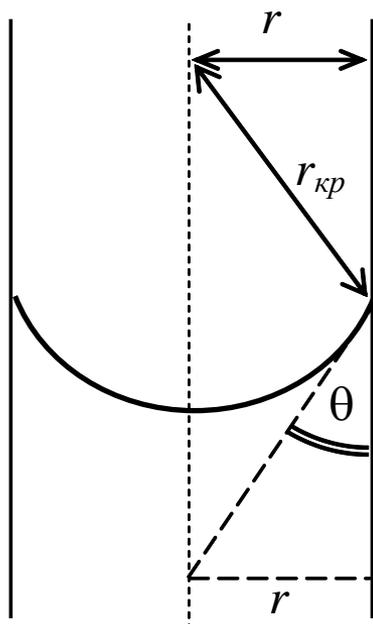
$$K = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$





Pierre Simon Laplace

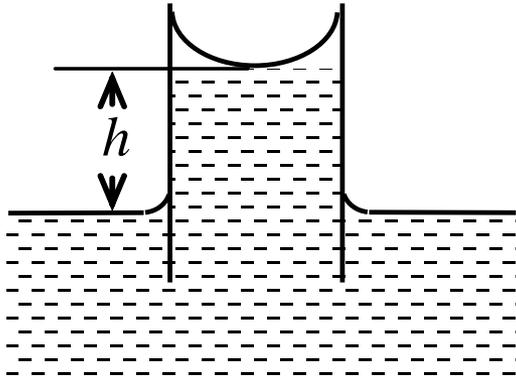
Изменение уровня жидкости в капиллярах



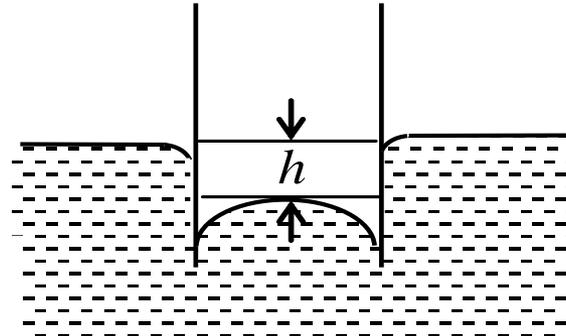
Вода в стеклянном капилляре

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r g (\rho_{жс} - \rho_n)}$$

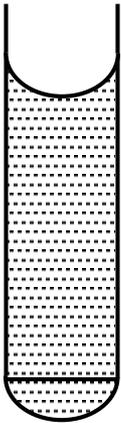
(формула Дюруна)



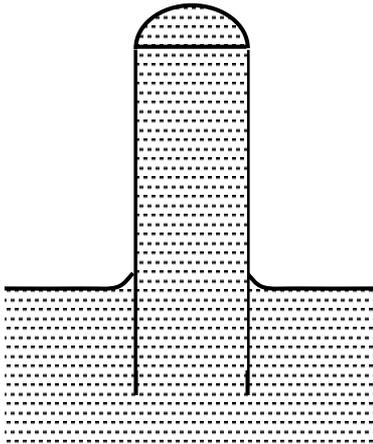
a



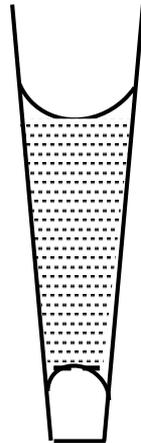
б



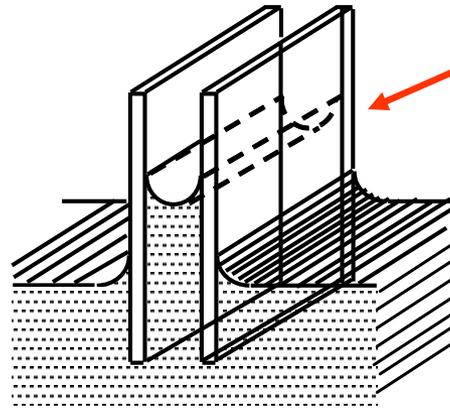
a



б



в



г

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{l(\rho_{ж} - \rho_n)g}$$

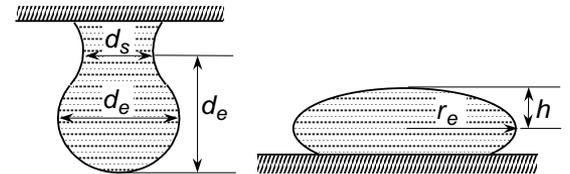
Методы определения поверхностного натяжения

Статические методы:

метод капиллярного поднятия

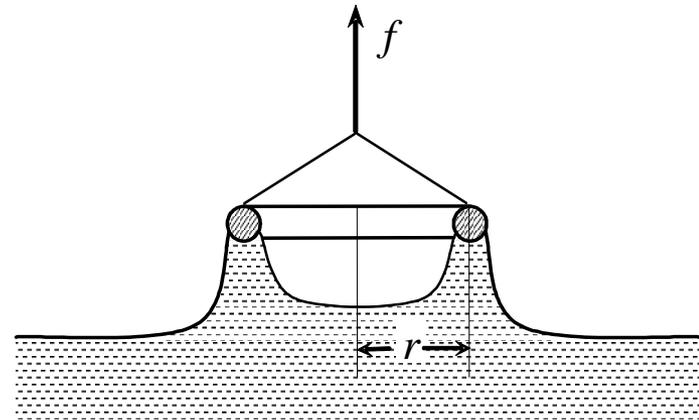
$$\sigma = \frac{rgh(\rho_{жс} - \rho_n)}{2 \cos \theta}$$

метод висящей или сидящей
капли



Полустатические методы:

метод отрыва кольца (метод
Дю Нуи)

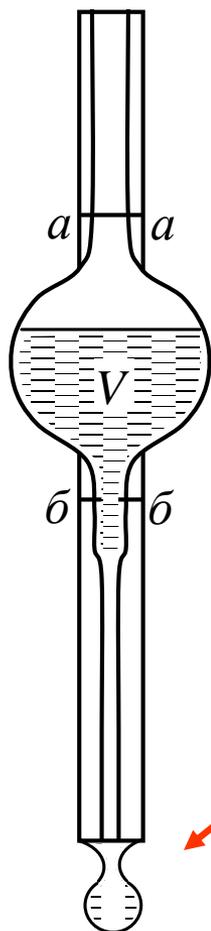
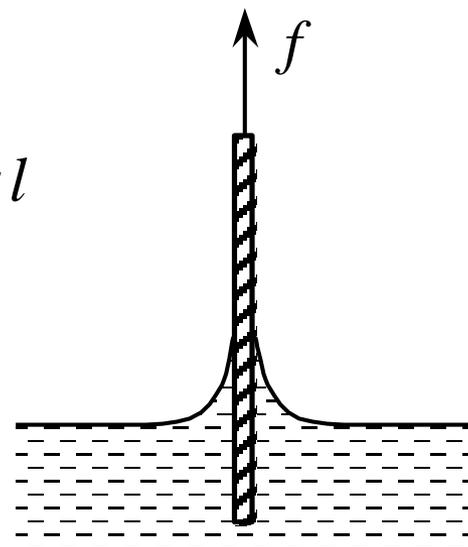


$$f = 2\pi\sigma r_{\text{вн}} + 2\pi\sigma(r_{\text{вн}} + 2r_{\text{пр}}) = 4\pi\sigma r,$$

уточнение: \longrightarrow $f = 4\pi\sigma r\beta$

метод отрыва пластинки
(метод Вильгельми)

$$f = \sigma l$$



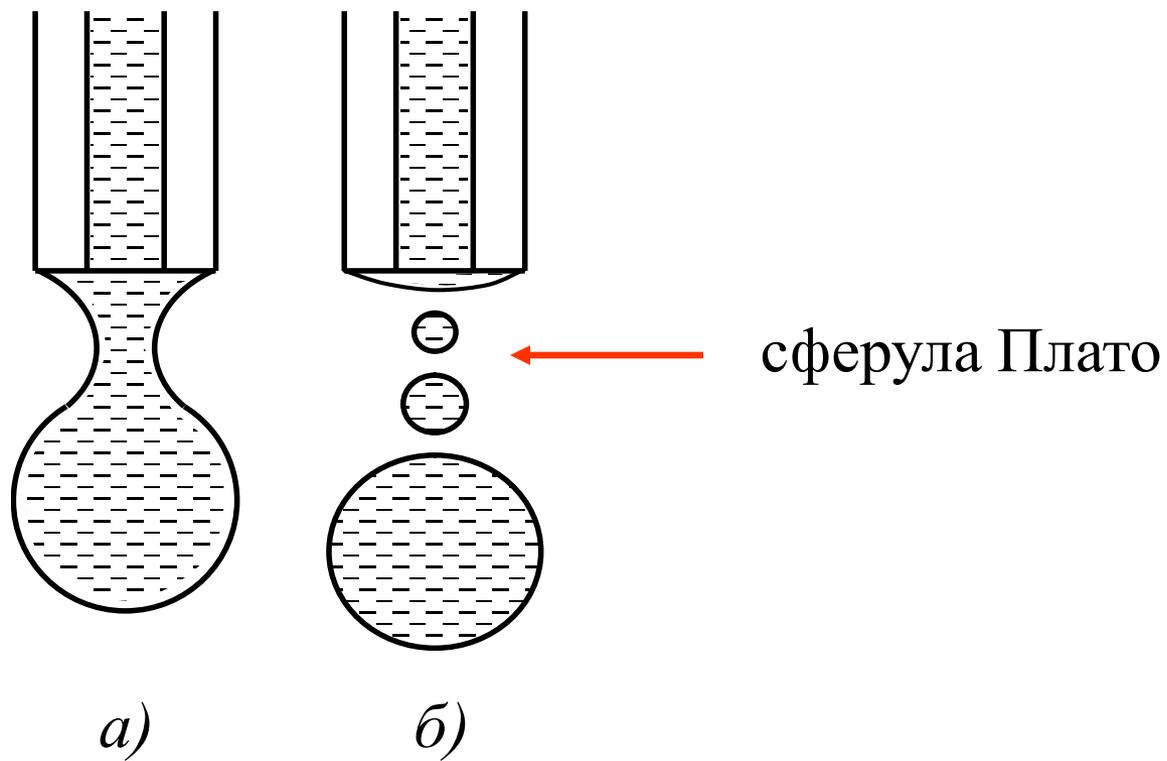
Сталагмометрический метод

$$mg \approx 2\pi r\sigma$$

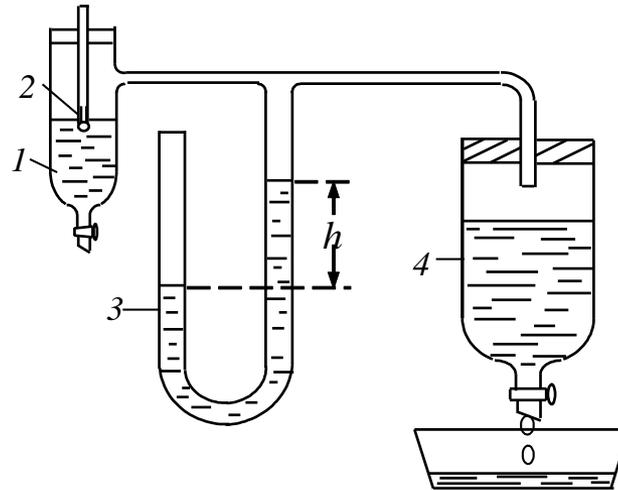
$$\frac{V\rho g}{n} = 2\pi r\sigma\beta$$

$$\sigma = \sigma_{\text{СТ}} \frac{\rho n_{\text{СТ}}}{\rho_{\text{СТ}} n}$$

Отрыв капли: более подробно:



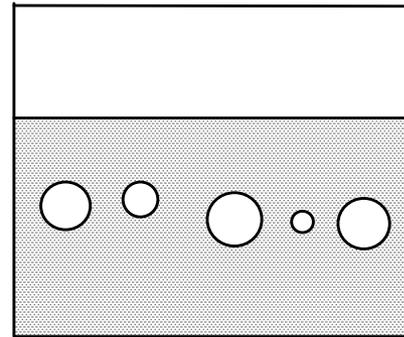
Метод максимального давления в пузырьке



$$\sigma = \sigma_{\text{СТ}} \frac{p}{p_{\text{СТ}}} = \sigma_{\text{СТ}} \frac{h}{h_{\text{СТ}}}$$

Самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии

1) Изменение формы
жидкости



Опыт Плато

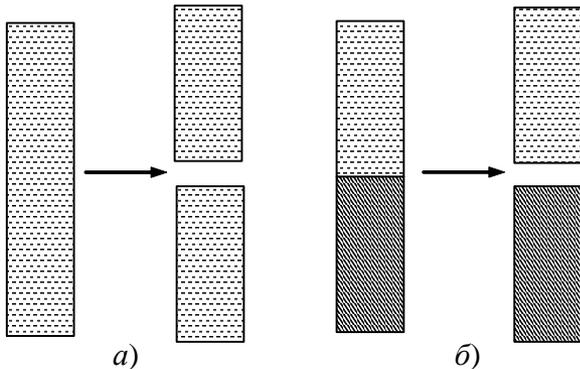
2) Адсорбция во всех её разновидностях

3) Адгезия, смачивание и растекание

4) Коагуляция и коалесценция дисперсных систем

Поверхность раздела конденсированных фаз

когезия (cohesion – сцепление)
адгезия (adhesion – прилипание).



$$W_c = 2\sigma_{ж/г}$$

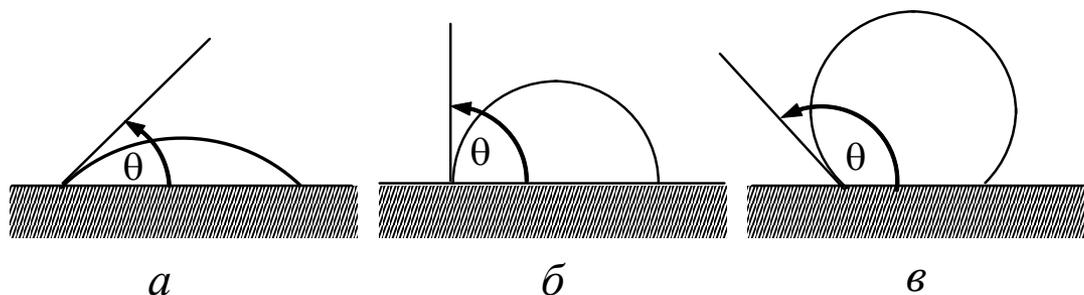
$$W_a = \Delta G^s = G_{\text{конечн.}} - G_{\text{начальн}}$$

$$W_a = \sigma_{ж/г} + \sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж}$$

(уравнение Дюпре)

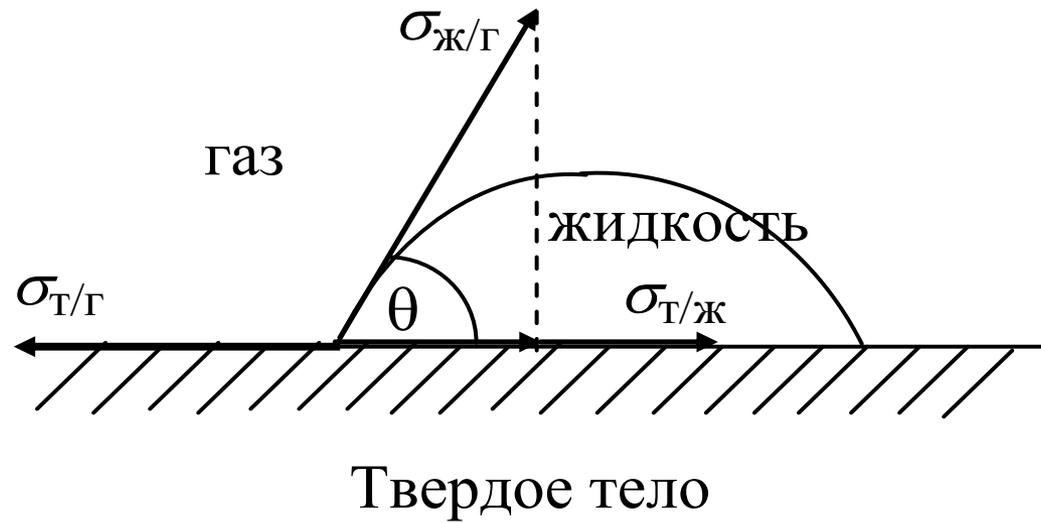
Смачивание и растекание.

Краевой угол смачивания



Поверхность кварц малахит графит тальк сера парафин фторопласт

θ 5° 17° $55-60^\circ$ 69° 78° 106° 108°



$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж}}{\sigma_{ж/г}}$$

(уравнение Юнга)

Шероховатость поверхности реальных тел



$$k_{\text{ш}} = s_{\text{ф}} / s_{\text{ид}} .$$

$$k_{\text{ш}} = \cos\theta_{\text{ш}} / \cos\theta .$$

(уравнение Венцеля–Дерягина)

Связь работы адгезии с краевым углом смачивания

$$W_a = \sigma_{ж/\Gamma} + \sigma_{\Gamma/\Gamma} - \sigma_{\Gamma/ж}.$$

(уравнение Дюпре)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\Gamma/\Gamma} - \sigma_{\Gamma/ж}}{\sigma_{ж/\Gamma}}$$

(уравнение Юнга)

отсюда:

$$W_a - \sigma_{ж/\Gamma} = \sigma_{ж/\Gamma} \cdot \cos \theta,$$

$$W_a / W_c = (1 + \cos \theta) / 2$$

$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_c}{W_c}$$

Уравнение Дюпре – Юнга

Теплота смачивания

$$\lambda = \Delta H = H_2 - H_1.$$

$$- (0.4-40) \text{ Дж/м}^2$$

Дифференциальная теплота смачивания λ_d – это теплота, которая выделяется при дополнительном нанесении бесконечно малого количества жидкости на поверхность при данном ее заполнении (то есть при данном количестве смачивающей жидкости на единице поверхности) в расчете на 1 моль прибавленной жидкости.

$$\lambda_i = \int_0^x \lambda_d dx$$

Интегральная теплота смачивания λ_i – это количество теплоты, которое выделяется при нанесении определенного количества жидкости на единицу площади поверхности тела, которое смачивается.

Растекание жидкости на жидкой поверхности. Эффект Марангони

При самопроизвольном растекании $dG < 0$, а $ds > 0$.

$$dG = \sigma_{1\Gamma} ds + \sigma_{12} ds - \sigma_{2\Gamma} ds = (\sigma_{1\Gamma} + \sigma_{12} - \sigma_{2\Gamma}) ds,$$

$$\sigma_{1\Gamma} + \sigma_{12} - \sigma_{2\Gamma} < 0 \quad \text{или} \quad \sigma_{2\Gamma} > \sigma_{1\Gamma} + \sigma_{12},$$

$$W_a > W_c$$

Коэффициент
Харкинса



$$f = W_a - W_c$$

Коэффициенты растекания некоторых жидкостей на поверхности воды

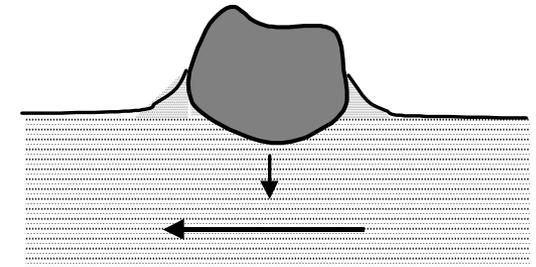
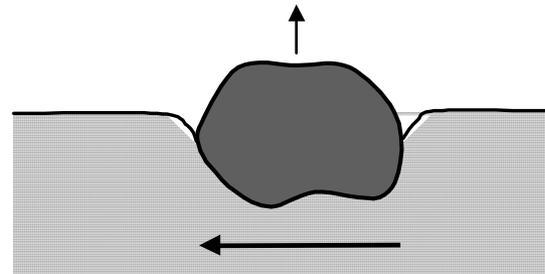
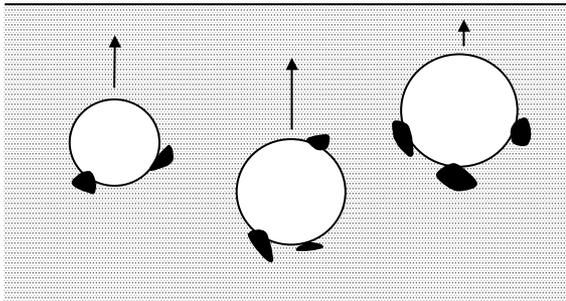
Жидкость	f , мДж·м ⁻²
3-Метил-1-бутанол	44.0
1-Октиловый спирт	35.7
Олеиновая кислота	24.6
Бензол	8.8
Хлорбензол	2.3
<i>n</i> -Октан	0.2
Йодбензол	-8.7
Серовуглерод	-8.2
Бромтолуол	-3.3
Трибромметан	-9.6
Метилйодид	-26.5
Дибромметан	-3.2

Коэффициенты растекания некоторых веществ на воде

Вещество	f , мДж·м ⁻²
1-Октанол	36,8
<i>n</i> -Ундециловая кислота (25°C)	32,0
<i>n</i> -Октан	0,2
<i>n</i> -Гексадекан	-9,3

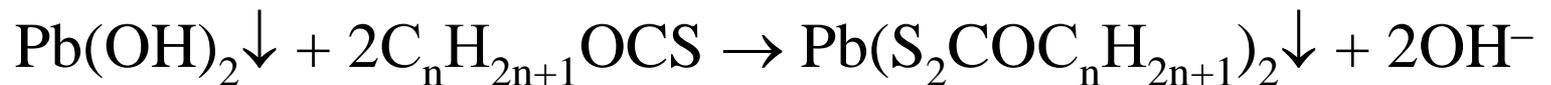
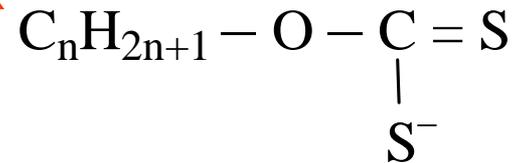
Флотация

Флотация пенная, плёночная и масляная



$d = 0.01 - 0.15 \text{ мм}$

коллекторы
активаторы
депрессоры
пенообразователи



Термодинамическая реакционная способность и дисперсность

Рассмотрим прирост энергии Гиббса системы за счет дисперсности:

$$dG_{\text{д}} = -SdT + Vdp.$$

Для индивидуального вещества $V = V_M$ (молярный объем); при $T = \text{const}$:

$$dG_{\text{д}} = V_M dp, \quad \Delta G_{\text{д}} = V_M \Delta p,$$

Δp – величина, которая вытекает из уравнения Лапласа–Юнга

$$\Delta p = 2\sigma K = \sigma ds/dV;$$

для сферической частицы ($r = r_{кр}$):

$$\Delta G_d = \pm 2\sigma V_M/r,$$

знак “+” отвечает положительной кривизне, “-” – отрицательной.

Давление в капле на границе с паром при искривлении поверхности увеличивается.

Это ведет к росту химического потенциала вещества в жидкости. Если считать жидкость несжимаемой, то:

$$\Delta\mu_i^{\text{ж}} = 2\sigma V_M/r.$$

Для сохранения равновесия химический потенциал вещества в паровой фазе $\mu^{\text{пар}}$ должен повыситься на ту же величину.

$$\Delta\mu_i^{\text{пар}} = RT \ln(p/p_s), \quad \Delta\mu^{\text{ж}} = \Delta\mu^{\text{пар}}:$$

$$RT \ln(p/p_s) = 2\sigma V_M/r$$

$$p = p_s \exp\left(\frac{2\sigma V_M}{rRT}\right).$$

(формула Томсона–Кельвина).

Относительное давление пара над каплей жидкости

($r = 10$ нм)

Жидкость	σ , мДж·м ⁻²	V_M , см ³ ·моль ⁻¹	p/p_s
Ртуть	473.50	14.72	1.755
Вода	71.95	18.16	1.11
Четыреххлористый углерод	25.02	96.53	1.215

Эффект Томсона-Кельвина
Изотермическая перегонка
Капиллярная конденсация

Искусственное дождевание

Растворимость твёрдых тел (формула Гиббса –
Фройндлиха – Оствальда):

$$\ln \frac{L}{L_s} = \pm \frac{\sigma V_M}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

«Оствальдовское созревание осадка»

Дисперсность и реакционная способность

Термодинамика поверхностного слоя в многокомпонентных системах

$$A_i = \Gamma_i + c_i \cdot \delta.$$

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s$$

$$(V^s \rightarrow 0, dV^s \rightarrow 0)$$

согласно теореме Эйлера интегрируем:

$$U^s = T^s S^s + \sigma s + \sum_i \mu_i^s n_i^s$$

Полный дифференциал:

$$dU^S = T^S dS^S + S^S dT^S + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i^S dn_i^S + \sum_i n_i^S d\mu_i^S$$

при $T = const$ ($dT = 0$):

$$s d\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i^S = 0$$

(фундаментальное уравнение Гиббса для межфазного слоя
(адсорбционное уравнение Гиббса)).

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \cdot \frac{da_2}{a_2}$$

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2}$$

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