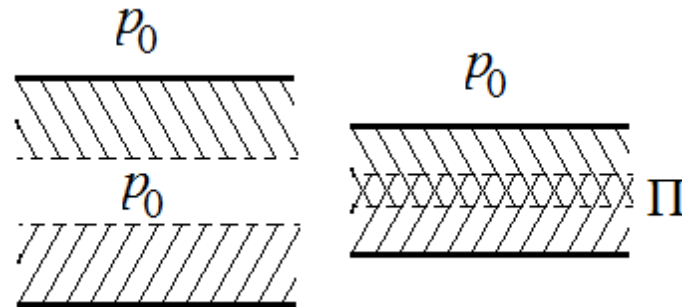
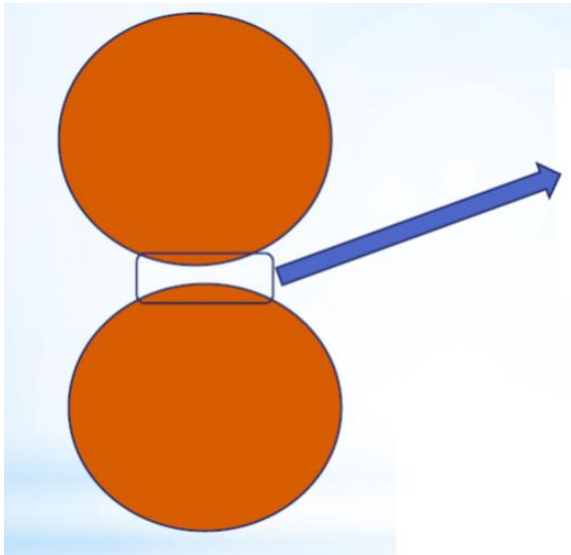


Лекция 16. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ

Важно: Взаимодействие между частицами определяется особым (по сравнению с объемной фазой) строением поверхностных (граничных) слоев. Эти граничные слои могут иметь достаточно большую толщину

Гиббсовская термодинамика неявно предполагает, что когда у нас имеются близко расположенные межфазные поверхности, то граничные слои остаются неизменными, то есть не происходит перекрытия граничных слоев. Если граничные слои не перекрываются то



давление в центральной части пленки совпадает с внешним давлением в объемной фазе, и при сближении поверхностей работа не совершается. При перекрытии граничных слоев гидростатическое давление в

граничных слоях уже *будет отличаться* от объемного. Дополнительное, по сравнению объемным, давление было

предложено называть *расклинивающим*, $\Pi(h_l)$, оно

рассматривается как *новая термодинамическая переменная*, равная разности между давлением p_l на поверхность прослойки и давлением p_0 в объемной фазе, контактирующей с прослойкой:

$$\Pi(h_l) = p_l - p_0. \quad (1)$$

Зависимость расклинивающего давления от толщины определяет устойчивость пленок и прослоек. Система устойчива, если

$$\frac{d\Pi(h_l)}{dh_l} < 0, \quad (2)$$

система неустойчива при

$$\frac{d\Pi(h_l)}{dh_l} > 0. \quad (3)$$

Как новая термодинамическая переменная расклинивающее давление входит в термодинамические соотношения для систем, содержащих межфазные поверхности. Рассмотрим обратимое изменение системы, заключающееся в изменении толщины прослойки на величину dh_l при постоянных температуре, химических потенциалах и внешнем давлении. При этом внешние силы совершают работу

$$- s\Pi(h_l)dh_l, \quad (4)$$

где s - площадь прослойки.

Работа должна равняться приросту $d\mathcal{G}$ термодинамического потенциала Гиббса (химический потенциал должен быть постоянным). Отсюда следует термодинамическое определение расклинивающего давления

$$\Pi(h_l) = -\frac{1}{s} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial h_l} \right)_{T, p, \mu_i, s} . \quad (5)$$

Расклинивающее давление подразделяется на ряд составляющих:

$$\Pi(h_l) = \Pi_e(h_l) + \Pi_m(h_l) + \Pi_s(h_l) + \Pi_a(h_l) \dots, \quad (6)$$

где $\Pi_e(h_l)$ - ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления, связанная с перекрытием диффузных частей двойных электрических слоев, $\Pi_m(h_l)$ - молекулярная составляющая, обусловленная силами дисперсионного взаимодействия, $\Pi_s(h_l)$ - структурная составляющая расклинивающего давления, вызванная перекрытием граничных слоев с измененной структурой, $\Pi_a(h_l)$ - адсорбционная составляющая, связанная с перекрытием диффузных адсорбционных слоев.

Молекулярная (дисперсионная) составляющая расклинивающего давления

Мы уже рассматривали раньше молекулярное взаимодействие между конденсированными фазами. Потенциальная энергия (на единицу площади)

$$U_{ss} = -\frac{A_H}{12\pi h_l^2}. \quad (7)$$

Отсюда расклинивающее давление (сила на единицу площади)

$$\Pi_m = -\frac{dU_{ss}}{dh_l} = -\frac{A_H}{6\pi h_l^3}. \quad (8)$$

Это отрицательное расклинивающее давление: тела притягиваются.

Рассмотрим симметричную систему: прослойка жидкости между двумя одинаковыми фазами (1-2-1). Тогда

$$\Pi_m = \frac{A_{H11} + A_{H22} - 2A_{H12}}{6\pi h_l^3} = -\frac{A_H^*}{6\pi h_l^3}. \quad (9)$$

Важно: поскольку $A_{H12} \approx \sqrt{A_{H11}A_{H22}}$, то $A_H^* = (\sqrt{A_{H11}} - \sqrt{A_{H22}})^2$, то молекулярные силы не обеспечивают устойчивости пленок, поскольку расклинивающее давление всегда отрицательно. По этой причине пены и коллоидные частицы необходимо стабилизировать за счет включения в действие других сил.

Вышеприведенные соотношения относятся к *плоским поверхностям*. Для перехода к сферическим частицам используется следующий прием:

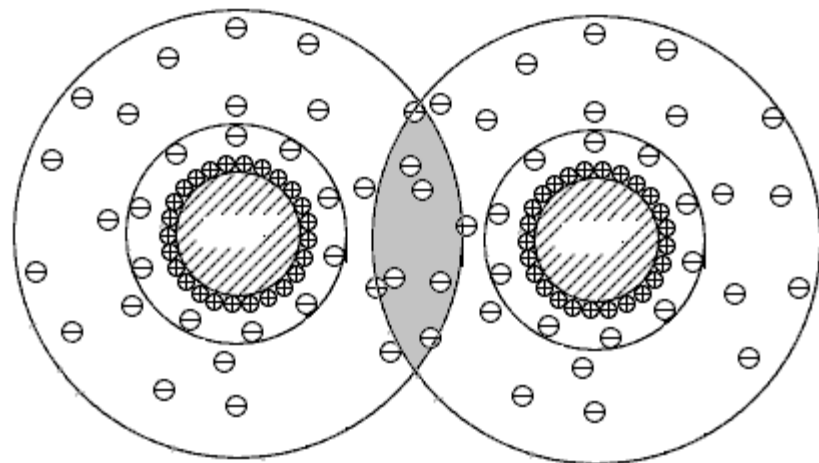
Сила взаимодействия между частицами F_p радиусом r находится по потенциалу взаимодействия плоских поверхностей с помощью *соотношения Дерягина*

$$F_p = \pi r U_{ss}(h_l). \quad (10)$$

По силе можно восстановить потенциал.

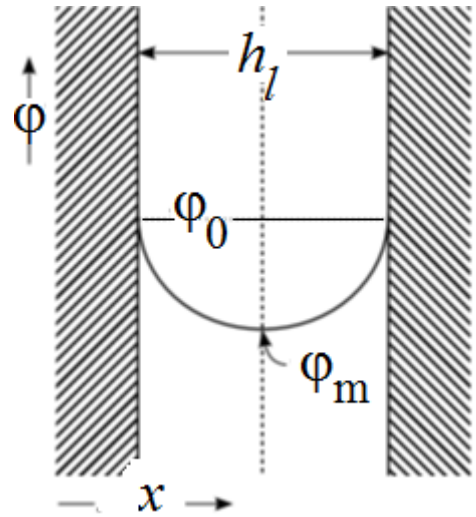
Электростатическая составляющая расклинивающего давления

Электростатическая составляющая расклинивающего давления возникает как результат перекрытия диффузных атмосфер двойных электрических слоев, формирующихся у межфазных поверхностей. Если диффузные части имеют одинаковые по знаку заряды, то поверхности отталкиваются, в противоположном случае — притягиваются.



Важно: электростатическая составляющая проявляется только в системах, в которых есть свободно распределенные в жидкой пленке заряженные ионы.

Для потенциала имеем



$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i z_i e c_{0i} \exp\left[-\frac{z_i e \varphi(x)}{k_B T}\right] \approx \kappa^2 \varphi, \quad (11)$$

$$\mp \frac{d\varphi}{dx} \Big|_{x=0, h_l} = \frac{q_s}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (12)$$

$$\varphi(0) = \varphi_0, \quad \varphi(h_l) = \varphi_0$$

В случае симметричного электролита, $z_1 = -z_2 = z$, $c_{0+} = c_{0-} = c_0$ можно получить

$$\Pi(\varphi_m) = 2c_0 RT [\text{ch}(ez\varphi_m / k_B T) - 1] \quad (13)$$

На практике представляет интерес не зависимость $\Pi(\varphi_m)$, а характер изменения расклинивающего давления с толщиной пленок.

Важно: зависимость $\Pi(h_l)$ уже определяется граничными условиями, поставленными на поверхности твердых тел.

При высоком потенциале поверхности $\frac{ze\varphi_0}{k_B T} \gg 1$ и малом расстоянии между поверхностями $\kappa h_l \ll 1$ можно получить следующее выражение для электростатической составляющей расклинивающего давления для симметричного электролита

$$\Pi_e(h_l) = \frac{\pi c_0 RT}{(\kappa h_l)^2}. \quad (14)$$

Для больших расстояний между поверхностями в этом случае можно получить выражение

$$\Pi_e(h_l) = 64c_0 RT \operatorname{th}^2\left(\frac{ze\varphi_0}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa h_l). \quad (15)$$

Такой ход зависимости расклинивающего давления *считается общепринятым для электростатической составляющей.*

Для малых потенциалов поверхности пленки $\frac{ze\varphi_0}{k_B T} \ll 1$ можно получить другое

приближенное выражение

$$\Pi_e(h_l) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_0^2}{2 \operatorname{ch}^2(\kappa h_l / 2)}. \quad (16)$$

Потенциал ДЛФО (молекулярная и электростатическая составляющие)

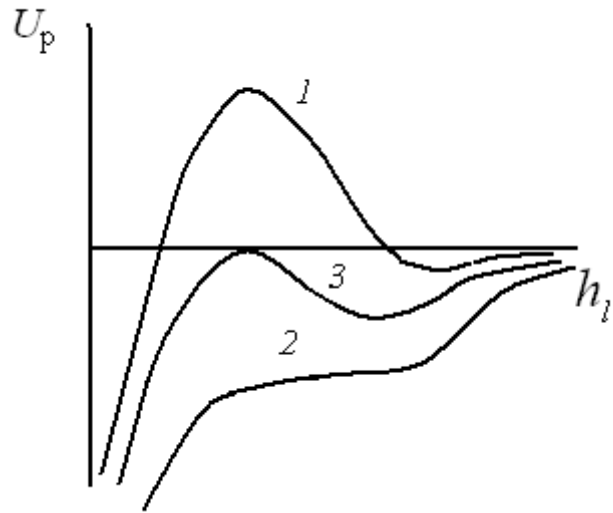
Молекулярная (дисперсионная) и электростатическая составляющие расклинивающего давления лежат в основе наиболее известной теории устойчивости коллоидов – теории ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека). Взаимодействие частиц описывается потенциалом.

$$U_{pp} = \frac{64c_0 RT}{\kappa} \operatorname{th}^2 \left(\frac{ze\varphi_0}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa h_l) - \frac{A_H^*}{12\pi h_l^2}, \quad (17)$$

Это потенциал ДЛФО.

Характерный ход потенциала ДЛФО. 3 варианта. **Важно:** всегда есть дальний минимум (вторичный). Ближний минимум называется первичным.

Потеря устойчивости происходит при условиях



$$U_{pp}(h_l) = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{64c_0RT}{\kappa} \operatorname{th}^2\left(\frac{ze\varphi_0}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa h_l) = \frac{A_H^*}{12\pi h_l^2}$$

$$\frac{dU_{pp}(h_l)}{dh_l} = 0 \Rightarrow \quad (18)$$

$$64c_0RT \operatorname{th}^2\left(\frac{ze\varphi_0}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa h_l) = \frac{A_H^*}{6\pi h_l^2}$$

Дерягин и Ландау получили из написанных выше условий выражение для критической концентрации электролита C_c , вызывающей быструю коагуляцию (агрегацию) частиц (*порог коагуляции*):

$$C_c = B \frac{(\epsilon\epsilon_0)^3 (k_B T)^5}{A_H^{*2} e^6 z^6}. \quad (19)$$

где B – числовой коэффициент, слабо зависящий от валентности иона z .

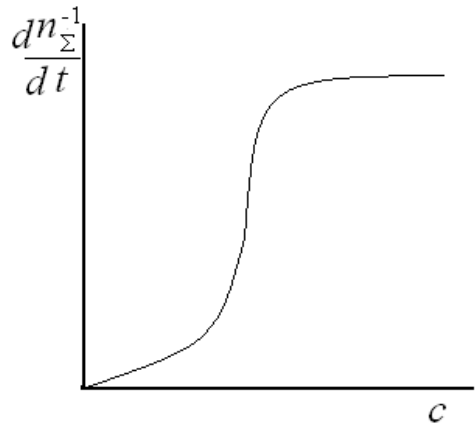
Соотношение (19) представляет собой известный «закон z^6 » или *правило Шульце-Гарди*, согласно которому отношение критических концентраций электролитов пропорционально отношению зарядов их ионов в шестой степени.

Средние значения критических концентраций для различных золь

z заряд ионов	Золь Au	Отношение C_c	Золь AgI	Отношение	Золь As ₂ S ₃	Отношение	Теор. отношения z^{-6}
1	24	1	142	1	56	1	1
2	0,38	0,016	2,43	0,017	0,69	0,013	0,016
3	0,006	0,0003	0,068	0,005	0,091	0,0017	0,0013
4	0,0009	0,00004	0,013	0,0001	0,090	0,0017	0,00024

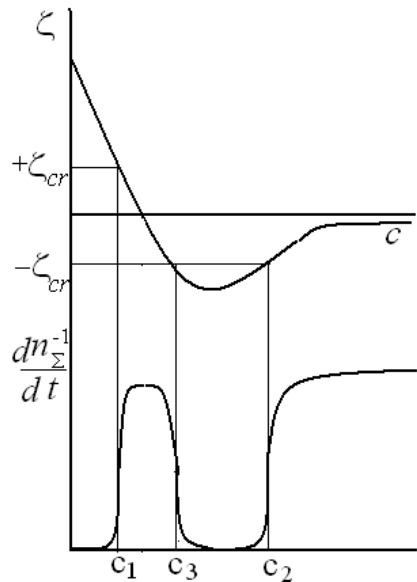
Медленная – быстрая коагуляция

С повышением концентрации электролита скорость коагуляции возрастает. Типичный ход для индифферентных электролитов показан на рисунке.



Для потенциалоопределяющих ионов ход более сложный. Это связано с перезарядкой частиц. Здесь возможны *два порога* коагуляции, один из которых связан с *перезарядкой поверхности*, другой с потерей устойчивости за счет снижения барьера. Соответственно вводят *первый* и *второй* пороги коагуляции.

На рис. надо отметить C_c

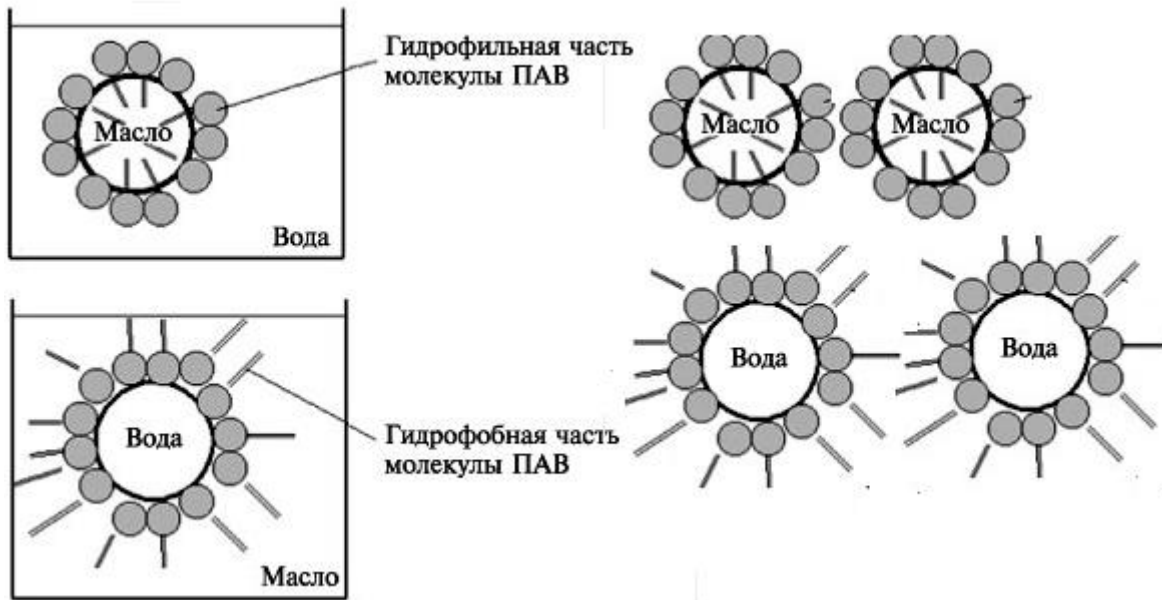


Важно: Отклонения от теории ДЛФО описываются путем введения дополнительных сил. Например, структурная составляющая расклинивающего давления имеет вид $\Pi_s = K \exp(-h_l / l)$; $l = 10$ ангстрем, $K = 10^7$ Н/м², для воды на слюде. Есть еще адсорбционная составляющая и т.д.

Адсорбционная и структурная составляющие играют важную роль в стабилизации эмульсий. Адсорбция ПАВ, (особенно высокомолекулярных), образующих прочный гелевый

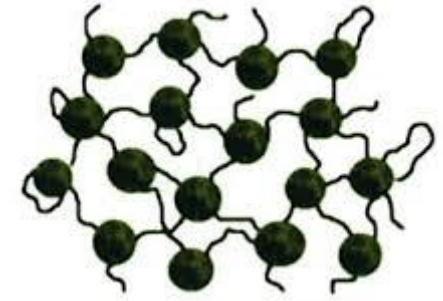
слой на поверхности, лиофилизующий поверхность частиц и обладающий повышенной вязкостью приводит к формированию структурно-механического барьера (по Ребиндеру).

К рис.: Полярные группы должны находиться в воде



Важно: Коагуляция, протекающая за счет теплового (броуновского) движения коллоидных частиц называется *перикинетической коагуляцией*. Если столкновение частиц происходит вследствие их относительного движения при полойном (сдвиговом) течении жидкости или оседания частиц с различными скоростями, то такая коагуляция называется *ортокинетической*.

1. **Флокуляция.** (от лат. *floculi* – клочья, хлопья), вид коагуляции, при которой коллоидные частицы образуют рыхлые хлопьевидные скопления - *флокулы*. Происходит под влиянием специально добавляемых веществ – *флокулянтов*. Эффективные флокулянты – растворимые полимеры.



2. **Гетерокоагуляция** – коагуляция частиц разной природы.

3. **Адагуляция** – прилипание частиц к различным поверхностям.

4. **Пептизация** - процесс, обратный коагуляции, - распад агрегатов до первичных частиц, протекающий при добавлении *пептизирующего агента* (электролита).