

УДК 543.272.3

С.И. Кричмар

ПОВЕДЕНИЕ ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Використані термодинамічні уявлення для теоретичного опису властивостей відносно стійких емульсій: концентрація часток, розмір крапель, агрегаційне число та ін.

Введение. Нами установлено [1], что эмульсии ряда углеводородов в маточном водно-ацетоновом растворе достаточно устойчивы.

Задача настоящей работы – теоретически, используя термодинамические представления, рассмотреть поведение относительно устойчивых эмульсий.

Будем считать, что для эмульсий, находящихся в практически устойчивом состоянии, применимы закономерности термодинамики. При ограниченной истинной растворимости эмульгируемого вещества в маточном растворе размеры мельчайших капель эмульсии определяются концентрацией насыщенного раствора, зависящей от концентрации эмульгируемого вещества N_p (мольная доля) и его химического потенциала μ . Так как N_p очень мала, $N_p \ll 1$, уравнение химического потенциала для истинного насыщенного раствора эмульгируемого вещества будет иметь вид

$$\mu = RT \ln jN_p, \quad (1)$$

где r, γ, R, T, V, j – соответственно здесь и дальше радиус капли, поверхностное натяжение на границе, капля-маточный раствор, универсальная газовая постоянная, абсолютная температура, мольный объём эмульгируемого вещества, коэффициент активности. Мольный объём определяется через молекулярную массу M и плотность ρ :

$$V = M / \rho. \quad (2)$$

С другой стороны, потенциал кривизны капли μ_c равен

$$\mu_c = \frac{\gamma V}{r}. \quad (3)$$

При равновесии для эмульсионной системы имеем

$$\mu = \mu_c = \frac{\gamma V}{r} = RT \ln jN_p. \quad (4)$$

По Гиббсу [2] изобарный потенциал устойчивости Y капли радиуса r равен

$$Y = -\frac{4}{3}\pi r^3 \mu + 4\pi r^2 \gamma. \quad (5)$$

Если применить для эмульсий в качестве приближения эти представления, то устойчивыми будут капли, для которых потенциал $Y \leq 0$ с радиусом

$$r_0 \geq \frac{3\gamma}{\mu} V \quad (6)$$

и, объём которых соответственно равен

$$\Omega \geq 36\pi \left(\frac{\gamma}{\mu} V \right)^3. \quad (7)$$

Объём всего эмульгированного вещества O_K будет

$$O_K = s_1 \Omega_1 + s_2 \Omega_2 + \dots + s_n \Omega_n. \quad (8)$$

Средний объём капли очевидно равен

$$\bar{\Omega} = O_K / \bar{s}, \quad (9)$$

где суммарная концентрация капель \bar{s} равна

$$\bar{s} = s_1 + s_2 + \dots + s_n. \quad (10)$$

Так как количество молекул в капле равно

$$z = \frac{\Omega}{\omega} = 36\pi \left(\frac{\gamma}{RT \ln N_p} \right)^3 V^2 N_A, \quad (11)$$

где

$$\omega = V / N_A, \tag{12}$$

где ω – объём молекулы, N_A – число Авогадро. Здесь z показывает, во сколько раз концентрация эмульгируемого вещества в минимальной капле превосходит концентрацию истинного насыщенного раствора. Концентрация самых маленьких капель s_1 , выраженная через концентрацию молекул c (моль/л), равна

$$s_1 = \frac{\Omega}{VN_A\omega} = 36\pi \left(\frac{\gamma}{\mu} \right)^3 V^2 c_0 = zc_0. \tag{13}$$

Скорость образования крупных капель

$$j_k = k_k s_n s_1 \tag{14}$$

и диспергирования

$$j_d = k_d s_{n+1} \tag{15}$$

в принятом здесь приближении равны (k_k, k_d – константы скорости коагуляции и диспергирования). Так что для реакции образования капли, состоящей из n минимальных капель, A_n



константу равновесия K_n образования капли A_n из капель A_{n-1} и A_1 можно представить в виде

$$K_{n+1} = \frac{s_n s_1}{s_{n+1}} = \frac{K^n s_1^n}{s_{n+1}}, \tag{17}$$

где

$$s_n = K^n s_1^{n-1}. \tag{18}$$

Ранее такой подход использован при рассмотрении агрегации в жидких растворах крупных молекул, в частности молекул красителей [3,4]. Чтобы учесть тенденцию укрупняющихся капель к разрушению, введены в уравнения для констант равновесия 15 коэффициенты активности χ_n , которые убывают по мере роста капли по эмпирической зависимости

$$\chi_n = \chi_1^{-n}. \tag{19}$$

С учётом 10, 15, 18 молекулярная концентрация \bar{c} будет равна

$$\bar{c} = c_0 + z\bar{s} = c_0 + zc_0(1 + Kz\chi_1^{-1}c_0 + \dots + K^n z^n \chi_1^{-n} c_0^n). \tag{20}$$

Если концентрация эмульгируемого вещества настолько мала, $Kz\chi_1^{-1}c_0 < 1$, то сумма членов ряда в скобках, представляющего собой бесконечную геометрическую прогрессию, равна

$$\Sigma = 1 + Kz\chi_1^{-1}c_0 + \dots + K^n z^n \chi_1^{-n} c_0^n = \frac{1}{1 - Kz\chi_1^{-1}c_0}. \tag{21}$$

Заметим, что при больших n $K^n z^n \chi_1^{-n} c_0^n \ll 1$, поэтому с хорошим приближением можно принять

$$\frac{d\Sigma}{d(Kz\chi_1^{-1}c_0)} = 1 + 2Kz\chi_1^{-1}c_0 + \dots + n(Kz\chi_1^{-1}c_0)^{n-1} = \frac{1}{(1 - Kz\chi_1^{-1}c_0)^2}. \tag{22}$$

Так как каждая i -тая группа одинаковых капель состоит соответственно из i минимальных ($s_1\Omega_1$), согласно 22 объём всех капель равен

$$O_K = z\chi_1^{-1}c_0\Omega_1 + Kz^2\chi_1^{-2}c_0^2\Omega_1 + \dots + K^{n-1}\chi_1^{-(n-1)}z^{n-1}c_0^{n-1}n\Omega_n = K^{-1}(Kz\chi_1^{-1}c_0\Omega_1 + \dots + K^n z^n \chi_1^{-n} c_0^n n\Omega),$$

$$O_K = \frac{z\chi_1^{-1}c_0\Omega}{(1 - Kz\chi_1^{-1}c_0)^2}. \tag{23}$$

Общая концентрация капель

$$\bar{s} = \frac{z\chi_1^{-1}c_0}{1 - Kz\chi_1^{-1}c_0}. \tag{24}$$

С учётом 21 для среднего значения объёма капли имеем

$$\bar{\Omega} = \frac{\Omega}{(1 - Kz\chi_1^{-1}c_0)}. \tag{25}$$

Агрегационное число A , которое показывает во сколько раз концентрация всех капель больше

концентрации минимальных равно

$$A \approx \frac{\bar{s}}{s_1} \quad (26)$$

или с учётом 24

$$A = \frac{1}{1 - Kz\chi_1^{-1}c_0}. \quad (27)$$

Выводы. Таким образом, показана возможность использования термодинамических представлений для процессов эмульгирования в случае образования относительно устойчивых эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Семенченко О.А. Устойчивость водно-ацетоновых эмульсий некоторых углеводородов // Вестник ХНТУ.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. – М.: Госхимиздат. – 1950. – 500 с.
3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука. – 1966. – С. 398-401.
4. Кричмар С.И. Термодинамическая модель агрегации молекул красителей в разбавленных растворах // Журн. физической химии. – Т.LIV. – № 10. – 1980. – С. 2669-2671.

КРИЧМАР Савва Иосифович – д.х.н., профессор кафедры органического и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

– физическая химия, электрохимия, инструментальные методы анализа.