

УДК 543.272.3

С.И. Кричмар

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ РАДИУСА КАПЛИ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

На підставі термодинамічного розрахунку оцінено величини радіусу краплі розведених водно-ацетонових емульсій вуглеводнів. Порядок цієї величини менше або дорівнює 10^{-5} см.

Введение. Установлено, что разбавленные эмульсии ряда углеводородов в водно-ацетоновом растворе достаточно устойчивы, что позволяет использовать их для фотометрического анализа [1].

Задача настоящей работы – использовать термодинамические представления и оценить, как зависит размер капли устойчивой эмульсии от параметров системы.

Водно-ацетоновая эмульсия образуется при введении в водно-ацетонный раствор небольшого количества разбавленного раствора эмульгируемого вещества в ацетоне. Оценим, как быстро в этом случае образуется эмульсия. Для чего определим промежуток времени, за который она успевает образоваться. За время t происходит диффузия ацетона в маточный раствор из образующейся капли радиуса r :

$$t \approx r^2 / D, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии жидкости ($\approx 10^{-5}$ см²/с).

Для относительно устойчивых эмульсий наибольший размер радиуса капли составляет 10^{-5} см. Время диффузии из капли в маточный раствор составит 10^{-5} с. Это означает, что при введении в маточный раствор порции раствора эмульгируемого вещества в ацетоне, концентрация ацетона в капле эмульсии N_a быстро достигает равновесного значения по отношению к маточному водному раствору.

Будем считать, что в приближении для таких эмульсий применимы закономерности термодинамики.

Отметим, что ацетон образует с одной стороны с водой, с другой стороны с некоторыми углеводородами истинные растворы. При ограниченной истинной растворимости эмульгируемого вещества в водно-ацетоновом растворе размеры мельчайших капель эмульсии определяются концентрацией его насыщенного раствора N_p (молярная доля) и разностью химических потенциалов между кривизнами капли и поверхностью с радиусом равном бесконечности ($\Delta\mu$). Уравнение химического потенциала для насыщенного раствора эмульгируемого вещества будет иметь вид

$$\Delta\mu = RT \ln gN_p, \quad (2)$$

где R , T , g – соответственно универсальная газовая постоянная, абсолютная температура, коэффициент активности. По [2] радиус частицы новой фазы r равен

$$r = \frac{\gamma V_m}{RT \ln gN_p}, \quad (3)$$

где γ – поверхностное натяжение на границе жидких фаз, V_m – молярный объем эмульгируемой фазы.

Представим N_p в виде

$$N_p = 1 - N_0 - N_a, \quad (4)$$

где N_0 – концентрация воды, N_a – концентрация ацетона в капле эмульсии.

Согласно определению, концентрация ацетона N_a значительно меньше, чем воды. Несмотря на то, что присутствие третьего компонента (ацетона) увеличивает растворимость воды в эмульгируемой фазе, судя по имеющимся справочным данным, она настолько мала, что остается меньше, чем концентрация третьего вещества:

$$1 \gg N_a \gg N_0. \quad (5)$$

С учетом 5, применяя разложение логарифма в 3, имеем:

$$r = - \frac{\gamma V_m}{RT[(\ln g) - N_a - N_0]}. \quad (6)$$

Проведем оценку величины радиуса капли эмульсии по формуле 6, используя справочные данные по поверхностному натяжению на границе жидкость-газ, плотности ρ и молекулярной массе эмульгируемого вещества M . Для разбавленных эмульсий $N_a \ll 1$, поэтому при оценке мольного объема V_m концентрацией ацетона пренебрегаем:

$$V_m = M / \rho, \quad (7)$$

где M и ρ – соответственно молярная масса и плотность эмульгируемого вещества.

Величину поверхностного натяжения на границе двух жидких фаз (капли эмульсии–водный маточный раствор) рассчитаем из следующих соображений. Нет оснований считать, что ацетон концентрируется в разделяющем жидкие фазы слое.

Поверхностное натяжение представляет собой отношение силы к длине. Так как ацетон смешивается с водой и органическими растворителями в любых соотношениях, то его присутствие в каждой из фаз отражается для поверхностного натяжения жидкость-газ следующим образом:

$$\gamma_{\wedge} = (1 - N_a)\gamma_1 - \gamma_a N_a, \quad \gamma_{\vee} = (1 - N_a)\gamma_0 - \gamma_a N_a, \quad (8)$$

где $\gamma_1, \gamma_0, \gamma_a$ – соответственно поверхностные натяжения на границе жидкость-газ для эмульгируемого вещества, воды, ацетона. Так как вектор поверхностного натяжения нормален к поверхности раздела и направлен внутрь капли, тогда, если известны поверхностные натяжения жидкостей на границе жидкость-газ, поверхностное натяжение на границе капля–маточный раствор представляется как разница между γ_{\wedge} и γ_{\vee} с учетом наличия третьего компонента в обоих растворах.

Таким образом,

$$r = - \frac{(\gamma_{\wedge} - \gamma_{\vee})V_m}{RT[(\ln g) - N_a - N_0]}. \quad (9)$$

С учетом упрощений имеем:

$$r = \frac{(\gamma_0 - \gamma_1)V_m}{RTN_a}. \quad (10)$$

В формуле 9 положено, что коэффициент активности стремится к единице и что $N_a \ll 1$.

Молярный объем исследованных веществ составляет $100 \text{ см}^3/\text{моль}$, $(\gamma_0 - \gamma_1) = 10^{-6} \text{ Дж/см}^2$, мольная доля ацетона – 10^{-2} (минимальная концентрация). RT при $T=298 \text{ К}$ равно 2476 ДжК/моль . Тогда радиус капли

$$r \leq 10^{-5} \text{ см}. \quad (11)$$

Сравним: для молекул углеводов радиус составляет порядка $10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}$. Это совпадает с существующими представлениями о размерах частиц в дисперсных системах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Семенченко О.А. Устойчивость водно-ацетоновых эмульсий некоторых углеводов // Вестник ХНТУ. – № 4(43). – 2011. – С. 20-23.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. – М.: Госхимиздат. – 1950. – 500 с.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л. – Из-во «Химия». – 1977. – 376 с.

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

Научные интересы:

- физическая химия;
- электрохимия;
- инструментальные методы анализа.