

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ САМОДИСПЕРГИРОВАНИИ

Г.А. Григорьев, профессор, Е.В. Еськова, старший преподаватель,

А.А. Андреянцева, магистр, В.Б. Ильиничева, магистр

кафедра Коллоидной химии им. С.С.Воюцкого

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: eskovae@rambler.ru

Рассмотрены термодинамические условия образования эмульсий на основе модели совершенного раствора. Показано, что коэффициент в выражении по определению критического поверхностного натяжения согласно Щукину-Рейндеру выбран произвольно и может быть вычислен по экспериментально определяемым величинам. Установлено, что термодинамические условия образования эмульсии из двухфазного исходного состояния зависят от исходного межфазного натяжения и состава исходной системы. Отмечено, что вклад энтропии смешения в общетермодинамические свойства системы проявляется при высокой степени дисперсности, близкой к молекулярной. Для достижения условий диспергирования необходимо введение механической энергии или энергии совмещенного процесса, протекающего на межфазной границе параллельно с процессом диспергирования.

Ключевые слова: диспергирование, эмульсия, поверхностное натяжение

Анализу образования эмульсий при самодиспергировании посвящено значительное число работ [1, 4]. Так в работе [1] приводится уравнение, полученное авторами из условия равенства увеличения поверхностной энергии при диспергировании (за счет увеличения удельной поверхности) и энтропии смешения частиц образовавшейся дисперсной фазы и молекул среды, рассматривая эту смесь как совершенный раствор. При этом в работе [1] не учитывается исходный состав и объем исходной системы. В последующей работе [3] модель несколько расширена на основе статистической термодинамики. Фактически в работе [1] получено выражение для оценки критического межфазного натяжения, ниже которого возможен процесс самодиспергирования.

Известно, что в системе происходит компенсация увеличения свободной энергии диспергирования за счет энтропии смешения без учета поверхностной энергии исходного состояния.

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi d_r^2 v \sigma_{кр} - T \Delta S_{см} = 0, \quad (1)$$

где ΔF_{Σ} – изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании и образовании смеси; d_r – диаметр сферической капли; v – число образовавшихся сферических капель или кратность дробления; $\Delta S_{см}$ – изменение энтропии при смешении.

Из теории совершенных растворов следует $\Delta S_{см}$ для смеси v – частиц и N – молекул среды определяется числом независимых перестановок из v и N частиц $(v+N)!$, исключая перестановки из собственных молекул и частиц, которые не дают новых термодинамических состояний, откуда термодинами-

ческая вероятность « W » равна:

$$W = \frac{(v+N)!}{v!N!} \quad (2)$$

и

$$\Delta S_{см} = k \cdot \ln W \quad (3)$$

Для больших значений v и N можно перейти от факториалов к логарифмам по формуле Стирлинга [5] и выражение (2) представить в следующем виде:

$$\Delta S_{(см.)} = k \ln W = -k [N \ln (N/(v+N)) + v \ln (v/(v+N))] \quad (4)$$

Изменив знак перед логарифмом, можно записать

$$\Delta S_{(см.)} = k \left(N \cdot \ln \frac{v+N}{N} + v \cdot \ln \frac{v+N}{v} \right) \quad (5)$$

С учетом того, что для эмульсии $v \ll N$ получим:

$$\Delta S_{(см.)} = k [v \ln (1+N/v)] \quad (6)$$

Пренебрегая «1» по сравнению с N/v , окончательно получим:

$$\Delta S_{(см.)} = k v \ln (N/v) \quad (7)$$

Подставив выражение (7) в (1) и введя эмпирический коэффициент γ , пропорциональный $\ln (N/v)$, авторы [1] получили следующее выражение для критического межфазного натяжения

$$\sigma_{кр.} = \gamma kT/d_r^2, \quad (8)$$

где d_r – диаметр частиц эмульсии; коэффициент γ авторы принимают равным $\gamma = 15 \div 30$. Следует заметить, что в выражение (8) не входят в явном виде объем и состав исходной дисперсной системы, от которого зависит γ . Поэтому формула (8) имеет оценочный характер, хотя и широко исполь-

зуются в учебниках [6]. Если исходить из той же модели и ввести объемную долю масляной фазы ϕ , можно этот коэффициент определить по экспериментально измеримым величинам. Следует заметить, что сами авторы высказываются о необходимости учитывать исход-

$$\Delta S'_{ni} = \frac{\Delta S}{n_1 + n_2} = \frac{-k \cdot N_a}{\nu + N} \cdot \left(N \cdot \ln \frac{N}{\nu + N} + \nu \cdot \ln \frac{\nu}{\nu + N} \right) \quad (9)$$

где число молей частиц $n_1 = \frac{\nu}{N_a}$; число

молей молекул среды $n_2 = \frac{N}{N_a}$, а N_a – число

Авогадро. Тогда для энтропии образования моля смеси имеем

$$\Delta S'_{см} = -R \left(\frac{\nu}{\nu + N} \ln \frac{\nu}{\nu + N} + \frac{N}{\nu + N} \ln \frac{N}{\nu + N} \right). \quad (10)$$

Взменяя знак перед правой частью выражения (10), получим

$$\Delta S'_{см} = R \left(\frac{\nu}{\nu + N} \ln \frac{\nu + N}{\nu} + \frac{N}{\nu + N} \ln \frac{N + \nu}{N} \right). \quad (11)$$

Или, используя очевидное условие для эмульсии $\nu \ll N$ и $N/\nu \gg 1$, окончательно получим

$$\Delta S'_{см} = \frac{R\nu}{N} \ln \frac{N}{\nu} \quad (12)$$

и, следовательно,

$$\Delta F'_{см} = T\Delta S' = \frac{RT\nu}{N} \ln \frac{N}{\nu} \quad (13)$$

Рассмотрим возможность выражения коэффициента γ через экспериментально определяемые величины. Для этого необходимо учитывать свободную поверхностную энергию в исходном состоянии и исходный объем системы, например для моля смеси.

При этом исходное состояние можно представить в двух вариантах: исходная масляная фаза представляет собой сферу диаметром d_0 и поверхностной энергией

$$\Delta F_0 = \pi d_0^2 \sigma_0,$$

где σ_0 – исходное межфазное поверхностное натяжение или $\Delta F_0 = \frac{\pi d_0^2}{4} \sigma_0$ в пробирке диа-

$$N = \frac{V_0^B (1 - \phi)}{\frac{\pi d_e^3}{6}} = \frac{6V_0^B (1 - \phi)}{\pi d_e^3} = \frac{V_0^B (1 - \phi) \cdot \rho_e N_a}{M_e} \quad (18)$$

где M_e – молекулярная масса воды (среды), ρ_e – её плотность, V_0^B – исходный объем системы, N_a – число Авогадро.

Выразим число частиц масляной фазы через диаметр частиц

ный состав в формуле (8), но не определяют его.

Для определенности рассмотрим изменение энтропии $\Delta S'_{(см)}$ для моля смеси, тогда из уравнения (4) следует:

метром d_0 в виде двух слоев, водного и масляного.

Общее изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании такой системы можно записать как

$$\Delta F_{\Sigma} = -\Delta F_0 + \Delta F_S - \Delta F_{см} = \Delta F_{вн} \quad (14)$$

где ΔF_0 – свободная поверхностная энергия в исходном состоянии; ΔF_S – изменение свободной энергии при диспергировании масляной фазы; $\Delta F_{см}$ – изменение свободной энергии при образовании смеси ν – частиц и N – молекул среды, $\Delta F_{вн}$ – энергия, которую необходимо ввести для достижения порога диспергирования.

Примем частицы дисперсной фазы за сферические с диаметром d_r . Подставим в выражение (14) составляющие ΔF_{Σ} и получим

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi d_0^2 \sigma_0 + \pi d_r^2 \cdot \nu \sigma - \frac{RT\nu}{N} \ln \frac{N}{\nu}, \quad (15)$$

где d_r – диаметр дисперсной частицы, N – число молекул среды для моля смеси, ν – число частиц дисперсной фазы или кратность дробления, если исходное состояние в виде сферической капли, диаметром d_0 .

Выразим V_M через число частиц ν и их диаметр d_r и d_0 из условия сохранения объема исходной масляной фазы при диспергировании,

$$V_M = V_0^M \cdot \phi = \frac{\pi d_0^3}{6} = \frac{\pi d_r^3}{6} \cdot \nu, \quad (16)$$

где ϕ – объемная доля масляной фазы, откуда получим

$$\nu = \frac{d_0^3}{d_r^3} \quad (17)$$

Тогда число молекул воды (среды) в моле смеси будет равно

$$\nu = \frac{V_0^M \phi}{\frac{\pi d_r^3}{6}} = \frac{6V_0^M \phi}{\pi d_r^3} \quad (19)$$

Подставив уравнение (17) и (18) в (15) получим

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi d_0^2 \sigma_0 + \frac{\pi d_0^3 \sigma}{d_r} - \frac{kT\nu \cdot M_{\phi}}{V_0^B (1-\phi) \rho_{\phi}} \ln \left(\frac{V_0^B (1-\phi) \rho_{\phi} N_a}{\nu \cdot M_{\phi}} \right) \quad (20)$$

Зависимость свободной поверхности энергии дисперсной системы и ее составляющих от числа частиц масляной фазы представлены на рис. 1а, а от диаметра частиц на рис. 1 б.

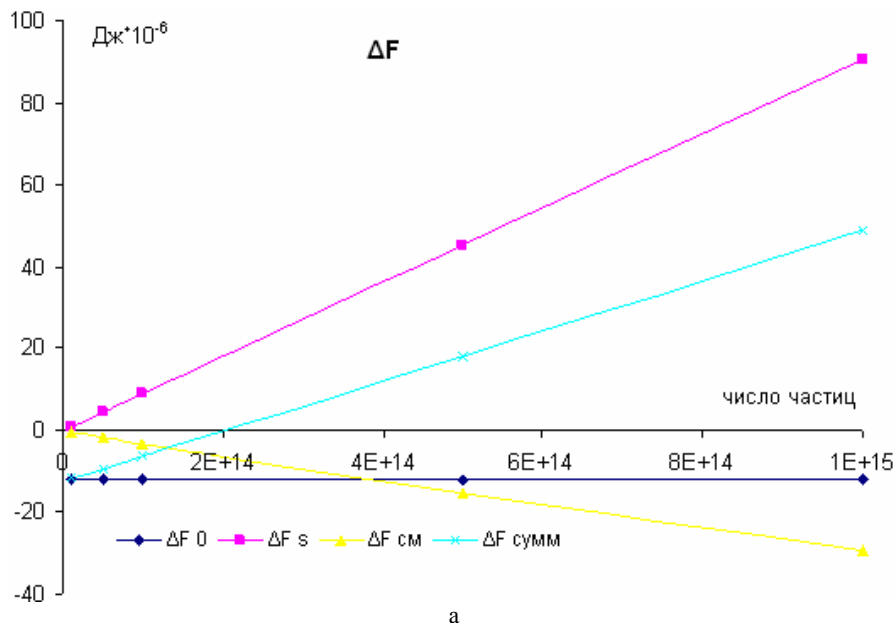


Рис. 1а. Зависимость суммарной поверхностной свободной энергии $\Delta F_{\Sigma см}$ и её составляющих ΔF_0 , ΔF_s , $\Delta F_{см}$ от числа частиц для исходных данных $\sigma_0 = 0.01$ Дж/м²; $M_{масл} = 200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho = 900$ кг/м³; $\phi = 0.1$. Точка $2 \cdot 10^{14}$ – порог самодиспергирования.

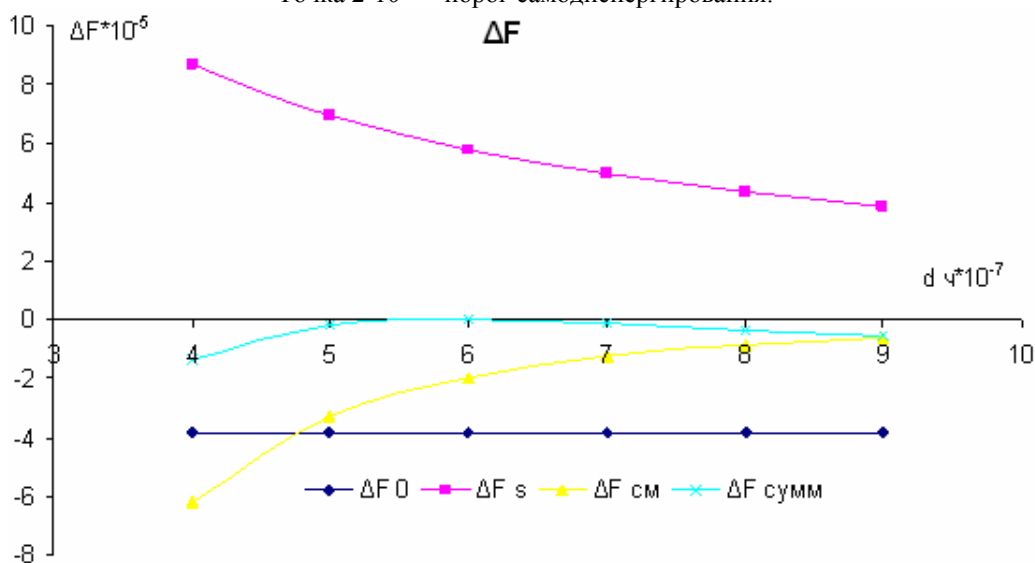


Рис. 1б. Зависимость суммарной поверхностной свободной энергии $\Delta F_{\Sigma ст}$ и её составляющих ΔF_0 , ΔF_s , $\Delta F_{см}$ от среднего диаметра частицы d_{ϕ} для исходных данных $\sigma_0 = 0.01$ Дж/м²; $M_{масл} = 200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho = 900$ кг/м³; $\phi = 0.1$.

Как следует из рис. 1 во всем интервале значений ν вплоть до пересечения с осью «х» изменение суммарной свободной поверхностной энергии ΔF_{Σ} при комнатной температуре имеет положительное значение, т.е. система масло – вода находится в стабильном состоянии. Следует

иметь в виду, что межфазное натяжение масло – вода служит кинетическим барьером процесса диспергирования. Точное определение числа частиц при диспергировании затруднено, целесообразно в уравнении (20) перейти к среднему диаметру частицы « d »

$$\Delta F_{\Sigma} = \pi^{1/3} \left(\frac{6M_M \phi}{\rho_M} \right)^{2/3} \sigma_0 + \left(\frac{6M_M \phi}{\rho_M} \right) \frac{\sigma_{кр}}{d} - \frac{kT \cdot M \phi}{(1-\phi) \rho_M \cdot \pi d^3} \ln \left(\frac{(1-\phi) \rho_M \pi d^3 N_a}{6M_M \phi} \right) \quad (21)$$

$$\text{Обозначим } B = \left(\frac{M_M \phi}{\rho} \right)^{2/3}; C = \frac{6M_M \phi}{(1-\phi)\rho_M \cdot \pi},$$

где M_M – средняя молекулярная масса масляной фазы; ρ_m – плотность масла; σ_0 – исходное межфазное натяжение; $\sigma_{кр}$ – критическое межфазное натяжение.

Возьмем первую производную от уравнения (21) по d

$$\frac{\partial \Delta F_{\Sigma}}{\partial d} = \frac{-B\sigma_{кр}}{d^2} + \frac{3kTC}{d^4} \left[\ln \left(\frac{N_a d^3}{C} \right) - 1 \right] \quad (22)$$

и приравняем (22) к нулю

$$-B\sigma_{кр}d^2 + 3kTC \left[\ln \left(\frac{N_a d^3}{C} \right) - 1 \right] = 0 \quad (23)$$

Анализ второй производной показал, что функция (21) обладает максимумом $\frac{\partial^2 \Delta F_{\Sigma}}{\partial d^2} < 0$ в

интервале диаметров от 0 до $5 \cdot 10^{-5}$ м и минимумом $\frac{\partial^2 \Delta F_{\Sigma}}{\partial d^2} > 0$ при $d > 5 \cdot 10^{-5}$ м

$$\sigma_{кр} = \frac{kT}{d_r^2} \left\{ \left[\frac{1}{\pi(1-\phi)} \ln \frac{N_a(1-\phi)d_r^3 \rho_M \pi}{6M_M \cdot \phi} \right] - \frac{d_r^3 \cdot \sigma_0 (\rho_M \pi)^{1/3}}{kT(6M_M \cdot \phi)^{1/3}} \right\} \quad (25)$$

Сравнивая выражение (25) с (8) $\sigma_{кр} = \gamma \cdot \frac{kT}{d_r^2}$ получим

$$\gamma = \frac{1}{\pi(1-\phi)} \ln \frac{N_a(1-\phi)d_r^3 \rho_M \pi}{6M_M \cdot \phi} - \frac{d_r^3 \cdot \sigma_0 (\rho_M \pi)^{1/3}}{kT(6M_M \cdot \phi)^{1/3}} = \gamma_0 - \Delta\gamma \quad (26)$$

Из анализа выражения (26) следует, что γ в принципе можно рассчитать по экспериментально измеренным величинам, кроме того γ зависит от исходного состава системы. Очевидно, что оценку коэффициента « γ » можно осуществить при выборе обычно реализуемых при образовании эмульсии м/в величин $d_r \approx 10^{-6}$ м; $\phi = 0.1$; $M_M = 200 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho_m = 900$ кг/м³; $M_g = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль ϕ . В этом случае получаем $\gamma = 8.96$ и $\sigma_{кр} = 3.4 \cdot 10^{-8}$ Дж/м².

Следует отметить, что условия $\Delta F_{\Sigma} = 0$, т.е. компенсация, достигается только для случая очень малого $\sigma_{кр} \approx 10^{-8} - 10^{-10}$ Дж/м² и малом диаметре частицы $d_r \approx 10^{-6} \div 10^{-9}$ м. Кроме того очевидно, что увеличивая дисперсность фазы до молекулярных размеров можно достигнуть компенсации за счет увеличения поверхностной свободной энергией смешения. Однако это не имеет прямого отношения к самодиспергированию на межфазной границе, хотя такой прием оценки $\sigma_{кр}$ приводится в учебниках [6, 10].

Проведем оценку коэффициента γ с учетом свободной поверхностной энергии в исходном (до диспергирования) состоянии, $\sigma_0 = 10^{-3}$ Дж/м²; $\sigma_0 = 10^{-2}$ Дж/м² используя формулу (26). Получить эту систему в исходном

Применяя условие самодиспергирования ($\Delta F_{\Sigma} = 0$) к уравнению (23), получим выражение для определения сопряженного диаметра

$$-\pi^{1/3} B^{2/3} + \frac{2kTC}{d^3} \ln \left(\frac{N_a d^3}{C} \right) - \frac{3kTC}{d^3} = 0 \quad (24)$$

и по выражению (23) определяем критическое межфазное натяжение $\sigma_{кр}$.

Следует отметить, что условие компенсации $\Delta F_{\Sigma} = 0$ выполняется не всегда. Для крупных частиц с $d \approx 10^{-4}$ м третья часть уравнения (21) практически равна нулю и ΔF_{Σ} при этих условиях положительна. Т.е. система находится в стабильном состоянии, и для достижения условий диспергирования требуется введение механической энергии или сопряженного процесса на межфазной границе раздела фаз, достаточной для компенсации (т.е. $\Delta F_{\Sigma} \leq 0$)

Приведем выражение (20) к форме принятой в работе [1].

Тогда для $\sigma_{кр}$ получим

$$\sigma_{кр} = \frac{kT}{d_r^2} \left\{ \left[\frac{1}{\pi(1-\phi)} \ln \frac{N_a(1-\phi)d_r^3 \rho_M \pi}{6M_M \cdot \phi} \right] - \frac{d_r^3 \cdot \sigma_0 (\rho_M \pi)^{1/3}}{kT(6M_M \cdot \phi)^{1/3}} \right\} \quad (25)$$

равновесном состоянии с меньшим межфазным натяжением практически невозможно, т.к. даже при малых значениях исходного межфазного поверхностного натяжения самодиспергирование только за счет включения в тепловое движение частиц дисперсной фазы при стандартных условиях (298 К) не реализуется.

Проведем оценку γ_0 и $\Delta\gamma$:

$$\Delta\gamma = \frac{\sigma_0 d_r^3 \pi^{1/3}}{kT \cdot (6M_M \cdot \phi)^{1/3}} = 0.7 \quad (27)$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta\gamma = 8.96 - 0.7 = 7.56$$

А в случае, если принять, $\sigma_0 = 0.01$ Дж/м² значение $\Delta\gamma = 7.0$. Таким образом, отсутствие учета исходного состояния приводит к значительному изменению коэффициента γ , и фактическое его использование теряет всякий смысл. В принципе можно подобрать такую степень дисперсности (d_r), при которой увеличение свободной энергии при диспергировании компенсируется за счет изменения свободной энергии при смешении образующейся дисперсной фазы и частиц среды, но это не имеет прямого отношения к вопросу о самодиспергировании. Этот процесс возможен, когда происходит компенсирование $\Delta F_{\Sigma} = -\Delta F_0 + \Delta F_s - \Delta F_{cm} = 0$

за счет введения механической энергии или энергии химического процесса на границе раздела фаз.

Количественный учет введенной механической энергии чрезвычайно сложен из-за сложных гидродинамических условий, реализуемых в диспергирующих устройствах, и практически полного отсутствия математического аппарата для описания конвективного перемешивания в многофазной системе [7]. Проведенный выше термодинамический анализ проблемы самодиспергирования с учетом исходного состояния позволяет предсказать поведение системы при диспергировании из разного исходного состояния (разное σ_0). При соблюдении всех остальных параметров и условий диспергирования (в одном и том же диспергаторе с одной и той же скоростью вращения ротора) можно получить систему с разной степенью дисперсности. Как указывается в [6, с. 234], впервые роль теплового движения в термодинамике коллоидных систем была рассмотрена Фольмером (1927 – 1931 г.). В то же время А. Марш, сопоставив энтропийную составляющую свободной энергии дисперсной системы с поверхностной энергией частиц дисперсной фазы, пришел к выводу, что энтропийный вклад в полную энергию пренебрежимо мал. При этом он принимал исходную поверхностную энергию системы на границе м/в порядка $\sigma_0 \approx 1$ мДж/м². Такую же по порядку величину получали в работе [8] при измерении на плоской границе раздела м/в. Оценка для системы м/в в диспергированном состоянии, исходя из реологических свойств [9], дает величину межфазного натяжения $\sigma_{\text{м/в}} \approx 0.1 - 0.2$ мДж/м².

$$U_{\left(\begin{smallmatrix} d_r=10^{-6}\text{ м} \\ \phi=0.1 \end{smallmatrix}\right)} = \frac{3}{2} kT \cdot \nu = 1.5kT \cdot \frac{d_0^3}{d_r^3} = 1.5kT \cdot \frac{6 \cdot M_0^M \phi}{\rho_M \pi d_r^3} = 1.5kT \cdot \frac{6M_0^M \phi}{\rho_M \pi d_r^3} = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ Дж}$$

$$U_{\left(\begin{smallmatrix} d_r=10^{-4}\text{ м} \\ \phi=0.1 \end{smallmatrix}\right)} = 2.1 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$$

Таким образом, вклад который вносит вновь образовавшиеся частицы в расчете на один моль исходной смеси для частиц $d_r = 10^{-6}$ м и $\phi = 0.1$ составляет 1.4 % от исходной свободной поверхностной энергии

$$\frac{U_{\left(\begin{smallmatrix} d_r=10^{-6}\text{ м} \\ \phi=0.1 \end{smallmatrix}\right)}}{\Delta F_0} = 1.4 \cdot 10^{-2}$$

Для частиц $d_r = 10^{-4}$ м и при той же объемной доле $\phi = 0.1$

$$\frac{U_{\left(\begin{smallmatrix} d_r=10^{-4}\text{ м} \\ \phi=0.1 \end{smallmatrix}\right)}}{\Delta F_0} \approx 1.4 \cdot 10^{-8}$$

Таким образом, видно, что он пренебрежительно мал.

Как известно, в основе молекулярно – кинетической теории для частицы в свободно дисперсной системе [10] реализуются три поступательные степени свободы, на каждую из которых, согласно статической термодинамике приходится кинетическая энергия $U_l = \frac{1}{2} \kappa T$. Общая кинетическая энергия такой частицы «U» при постоянной температуре T составляет:

$$U = mV^2/2 = 3/2kT = const, \quad (28)$$

где m – масса частицы, V – ее скорость.

Сопоставим среднюю кинетическую энергию для одного моля смеси частиц ν и N – молекул среды (воды) для сферических частиц при выбранных выше параметрах системы ($d_r = 10^{-6}$ м; $d_r = 10^{-4}$ м) и $T = 298$ К

Выразим свободную поверхностную энергию системы через исходный объем V_0^M и исходное поверхностное натяжение $\sigma_0 \approx 1$ мДж/м² для моля смеси

$$\frac{M_0^M \phi}{\rho_M} + \frac{M_0^B (1-\phi)}{\rho_B} = V_0^M \cdot \phi + V_0^B (1-\phi) \quad (29)$$

где M_0^M и M_0^B – молярные массы масла и воды, ρ_M и ρ_B – плотности масла и воды соответственно

$$\Delta F_0 = -\pi d_0^2 \sigma_0 = -\pi^{1/3} \cdot \left(\frac{6M_0^M \phi}{\rho_M} \right)^{2/3} \sigma_0 \quad (30)$$

Рассчитаем ΔF_0 для случая $\phi = 0.1$ $\sigma_0 \approx 1$ мДж/м²

$$\Delta F_0 = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}$$

Выразим согласно (28) кинетическую энергию ν – частиц для одного моля смеси, вовлеченных в тепловое движение системы в результате диспергирования при $T = 298$ К

Очевидно, что такая система не может самодиспергироваться при этих условиях за счет включения частиц в тепловое движение, особенно при образовании крупных ($d_r = 10^{-4}$ м) частиц. Как уже отмечалось выше, для осуществления диспергирования необходимо введение механической энергии или энергии химического процесса на границе раздела фаз.

В заключение следует отметить, что за счет увеличения температуры можно ряд систем м/в перевести в гомогенное состояние выше верхней критической температуры растворения (ВКТР), последующим охлаждением, перевести систему в дисперсное состояние путем гомоконденсации общеизвестным методом. В силу того, что в

гомогенной системе межфазная поверхность раздела (разрыва) по Гиббсу отсутствует, то при составлении баланса исходное состояние для поверхностной свободной энергии можно принять равным нулю. Термодинамика и кинетика гомоконденсации разрабатывалась многими учеными (Гиббсом, Фоммером М., Беккером Р. Дерингом В. и др.) и достаточно подробно изложена [10], поэтому в настоящей работе не рассматривается.

Проведенный термодинамический анализ оптимальных условий образования эмульсии показывает:

1) Эмульсия м/в при комнатной температуре $T = 298$ К самопроизвольно, только за счет теплового перемешивания, практически не образуется. Кинетическим барьером в этом случае служит межфазное натяжение в исходном состоянии σ_0 , которое в равновесных условиях нельзя получить меньше $\sigma_0 < 1$ мДж/м².

2) При получении эмульсии необходимо введение механической энергии перемешивания или энергии полученной за счет процесса массопереноса или химического процесса на межфазной границе, равной или большей энергии исходного и конечного состояния.

3) Коэффициент γ , используемый в формуле (8) [1] для критического поверхностного натяжения и выбранный произвольно в интервале $\gamma = 15 \div 30$ можно вычислить по

экспериментально определенным величинам. Расчет γ для системы масло – вода показывает, что произвольно выбранный коэффициент γ зависит от объемной доли масляной фазы и является завышенным по сравнению с расчетным.

4) Анализ зависимости свободной поверхностной энергии от числа частиц дисперсной фазы (масло), показывает, что существуют два экстремума (max и min) при больших значениях числа частиц, также свободная поверхностная энергия зависит от диаметра частиц и свободной энергии исходного состояния. При этом компенсация увеличения свободной поверхностной энергии может быть достигнута только при дисперсности частиц близкой к молекулярным размерам.

5) Оценен вклад в тепловое движение частиц в зависимости от их размеров. Показано, что энтропийная составляющая свободной энергии смешения для частиц $d_r = 10^{-4}$ м по сравнению с исходной поверхностной свободной энергией пренебрежимо мала.

6) Термодинамическим критерием самодиспергирования является условие $\Delta F_{\Sigma} \leq 0$, которое обеспечивается введением механической энергии или сопутствующим термодинамическим процессом, происходящий на межфазной границе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Щукин, Е. Д. Образование новых поверхностей при деформации и разрушении твердого тела в поверхностно активной среде / Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1958. – Т. XX, № 5. – С. 645–654.
2. Рusanов, А. И. Термодинамика монодисперсных систем / А. И. Рusanов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. XXX, № 4. – С. 573–580.
3. Рusanов, А. И. О термодинамических условиях самопроизвольного диспергирования тел / А. И. Рusanов // Вестник ЛГУ. – 1987. – № 10. – С. 38–49.
4. Григорьев, Г. А. О влиянии массопереноса и химической реакции на самодиспергирование фаз / Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова // Журн. физ. химии. – 1998. – № 6. – С. 1103–1105.
5. Пригожин, И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 462 с.
6. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Изда-во МГУ, 1982. – 352 с.
7. Астарита, Д. Ж. Массопередача с химической реакцией / Д. Ж. Астарита. – М. : Химия, 1971. – 224 с.
8. Симакова, Г. А. Микроэмульгирование и его роль в процессе полимеризации гидрофобных полимеров : дисс. . . докт. хим. наук : 02.00.11 : защищена 03.12.90 : утв. 14.06.91 / Симакова Галина Александровна. – М., 1990. – 250 с.
9. Григорьев, Г. А. Оценка межфазного натяжения в структурированных дисперсных системах по реологическим данным / Г. А. Григорьев, Ю. Ю. Столяров // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 36–39.
10. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидных химии / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.