

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Физика поверхностных явлений

Методические указания по выполнению практических работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия

**Ставрополь
2026**

Оглавление

Практическое занятие 1. Классификация дисперсных наноразмерных систем	3
Практическое занятие 2. Поверхностные явления в наносистемах	4
Практическое занятие 3. Поверхностные явления в наносистемах	6
Практическое занятие 4. Поверхностные явления в наносистемах	9
Практическое занятие 5. Получение и очистка лиофобных нанодисперсных систем	11
Практическое занятие 6. Получение и очистка лиофобных нанодисперсных систем	16
Практическое занятие 7. Оптические свойства нанодисперсных систем	22
Практическое занятие 8. Оптические свойства нанодисперсных систем	24
Практическое занятие 9. Электрические свойства нанодисперсных систем	26
Практическое занятие 10. Электрические свойства нанодисперсных систем	27
Практическое занятие 11. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем	31
Практическое занятие 12. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем	38
Практическое занятие 14. Устойчивость нанодисперсных систем	44
Практическое занятие 15. Устойчивость нанодисперсных систем	48
Практическое занятие 15. Типы стабилизаторов нанодисперсных систем	50
Практическое занятие 16. Нанокристаллические системы	52

Практическое занятие 1. Классификация дисперсных наноразмерных систем

Поверхностные свойства твердых тел и жидкостей имеют большое значение для многих физико-химических процессов, в том числе фазовых переходов, фотоэлектронной эмиссии, адгезии, катализа, коррозии, смачивания, растекания и других. Электронные, атомные и молекулярные процессы, протекающие на поверхности твердых тел, представляют огромный интерес для материаловедов, оптиков, магнитологов, геофизиков. Общеизвестна важность исследований поверхностных явлений для развития новых направлений электроники, в том числе спинтроники, политроники и безтранзисторной электроники. Медики, биологи, биофизики, био- и геохимики активно изучают межфазные процессы в живых организмах, пористых веществах различной природы, в атмосферных явлениях, а также при разработке средств доставки лекарств к очагу заболевания и биороботов.

Особая роль отводится поверхностным явлениям в высокодисперсных системах, в первую очередь, в системах, где характерный размер, по крайней мере, в одном измерении, не превышает 100 нанометров. Наноразмерные объекты имеют очень высокое соотношение площади и объема (дисперсия образца). Поверхностные эффекты по этой причине начинают играть доминирующую роль в поведении и свойствах наночастиц. Изучение наносистем сейчас выделилось в широкое междисциплинарное научное направление, которое рассматривается как фундамент новой наукоемкой техники и технологии. В Российской Федерации к числу приоритетных направлений развития науки, техники и технологии относится индустрия наносистем и наноматериалов. Все большее распространение получает идея конвергентных технологий, которые объединяют возможности нанотехнологии, биотехнологии, информационных и когнитивных технологий, а также социально-гуманитарных технологий (НБИКС).

Значительный интерес представляют исследования размерных эффектов в макроскопических телах, в том числе в сплавах, содержащих

наноразмерные выделения. Такие материалы обладают комплексом свойств, представляющих огромный интерес для дальнейшего развития многих перспективных направлений техники и технологии. Речь идет, в первую очередь, о таких свойствах, как устойчивость к радиационным воздействиям, жаропрочность, коррозионная стойкость и механическая прочность при высоких температурах. Основными факторами, определяющими особые свойства таких материалов, являются состав дисперсной фазы, дисперсионной среды (матрицы), межфазного слоя между ними, межфазное натяжение и межфазная энергия внутренних границ, а также форма и распределение дисперсных частиц по размерам и особенности их расположения в матрице.

Из изложенного выше вытекает актуальность дальнейшего изучения поверхностных явлений в макро- и наносистемах, а также размерных зависимостей основных параметров состояния в одно- и двухкомпонентных системах. Возникает необходимость разработки и реализации обоснованного метода построения размернозависимых фазовых диаграмм состояния с учетом наноразмерных эффектов. Решение задачи по согласованному описанию на прочной фундаментальной основе комплекса взаимосвязанных и взаимообусловленных объемных и поверхностных свойств в макро- и наносистемах будет способствовать преодолению многих существующих на данном этапе трудностей технического, технологического и ресурсного характера, сдерживающих многие перспективные направления развития техники и технологий.

Практическое занятие 2. Поверхностные явления в наносистемах

В последнее время в связи с развитием технологии получения новых материалов на основе частиц малых размеров, порядка нанометров возникает необходимость развития теоретической базы для расчета взаимодействия наночастиц.

Область применимости оценки сил взаимодействия двух сферических частиц, проведенное Гамакером (уравнение 24), а также расчеты, проведенные

Дерягиным для взаимодействия поверхностей соотнoсительно большими радиусами кривизны ограничиваются частицами с радиусом 100 нМ. Этот радиус частиц можно условно считать границей, отделяющей область коллоидных частиц, для которых этот подход успешно применяется, от области наночастиц для которых должен быть применен другой подход, не связанный с известными решениями теории поверхностных сил, полученными для плоских поверхностей.

Для наночастиц, по – видимому, необходимо учитывать и другие факторы устойчивости, которые не учитываются теорией ДЛФО.

Измерение сил, действующих между поверхностями на расстояниях 2-3 нм наблюдаются отклонения от теории ДЛФО. Это отклонение часто обусловлено действием так называемыми структурных сил. Эти силы возникают при перекрывании структурно измененных граничных слоев, например, воды, существующие в близи гидрофильных поверхностей. Модифицированная структура граничных слоев воды подтверждена рядом независимых методов. Так, регистрацией ИК – спектров воды в близи гидрофильной поверхности при использовании лазерного источника возбуждения показано, что диполи молекул воды ориентируются по нормали поверхности. Если поверхность заряжена, такая ориентация распространяется на 3 ... 5 слоев молекул.

Известно, что вблизи гидрофильных поверхностей подвижность молекул воды заторможена и время диэлектрической релаксации на порядок меньше, чем в объеме воды. Изменения структуры граничных слоев воды сопровождается ростом прочности межмолекулярных связей.

Расчеты, проведенные методами статистической механики, показали, что в водных растворах электролитов силы структурного отталкивания гидрофильных поверхностей проявляются при толщине прослоек < 2 нм и экспоненциально увеличиваются при утончении прослоек.

Экспериментальные изотермы структурной составляющей расклинивающего давления для прослоек воды между гидрофильными поверхностями хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью

$$P_s(l) = K \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \quad (26)$$

где параметр K характеризует величину сил, а параметр λ – их дальноедействие. В ряде исследований также было обнаружено, что между гидрофобными поверхностями в воде действуют значительные силы притяжения. Их зависимость от толщины прослойки описывается тем же уравнением (26), но значения K в этом случае отрицательны. Гидрофобные поверхности для проведения измерений обычно создавали путем адсорбции на стекле или слюде катионного ПАВ или полиэлектролита. Было обнаружено, что гидрофобные силы имеют больший радиус действия, чем силы гидрофильного отталкивания, и дальноедействие сил растет с ростом степени гидрофобности поверхностей. Физическая природа сил гидрофобного притяжения пока остается неясной. Предполагалось, что этот эффект можно связать, по аналогии с гидрофильными силами отталкивания, со структурными изменениями граничных слоев воды. Действительно, компьютерные расчеты показали, что плотность воды у гидрофобной поверхности, в отличие от гидрофильной, понижена. Однако толщина таких граничных слоев не превышает 2...3 нм и этого недостаточно для объяснения наблюдавшегося дальноедействия.

Большие сложности возникают при расчетах электростатических сил между малыми частицами. Первая оценка была получена Дерягиным при условии $h \ll r$ при сильном перекрытии ДЭС и малой концентрации электролита:

$$U(h) = \frac{\varepsilon^2 \Psi_1^2}{4(2r + h)} \quad (27)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость и Ψ_1 – потенциал поверхности частиц.

По всей вероятности, лучшим приближением в случае наночастиц может быть сведение сил электростатического взаимодействия к кулоновскому взаимодействию зарядов, помещенных в центре частиц. При этом их число может быть определено отношением плотности поверхностного заряда частиц к заряду электрона.

Практическое занятие 3. Поверхностные явления в наносистемах

Закономерности протекания поверхностных явлений, в частности структурообразования, служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, цементов, сорбентов, катализаторов,

полимеров, порохов, лекарственных средств и т. п. Гетерогенный катализ можно назвать «грубым, незрелым» ответом человечества на каталитические процессы с участием природных энзимов. Важно понимать, что работы в области физики поверхностных явлений заставили человечество задуматься о том, как выглядит наноразмерный мир, и какие явления в нем доминируют. В настоящее время исследователи продвинулись вперед в изучении структуры, динамики, химии и физических свойств сложных молекулярных ансамблей и образований частиц, хотя дверь в наномир и физика поверхностных явлений лишь слегка приоткрыта. Поверхностные явления – это совокупность явлений, обусловленных особыми свойствами тонких слоёв вещества на границе соприкосновения фаз. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряжённых фаз. Поверхностные явления принято классифицировать в соответствии с объединённым уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии. Наука о поверхностных явлениях – область, изучающая природу поверхности, то есть ее физическую и электронную структуру, а также взаимодействия между молекулами в газовой или жидкой фазе и поверхностью. Можно выделить три этапа развития наук, изучающих поверхности и поверхностные явления: 1. В 1937 г. Нобелевская премия по физике была присуждена К. Дэвиссону и Д. Томсону за экспериментальное подтверждение предсказанных Луи де Бройлем волн, это была первая награда в данной области. Эксперименты по дифракции электронов на кристаллах были проведены в 1926 г. совместно с Л. Джермером. Техника дифракции электронов сейчас является рутинной во многих лабораториях по всему миру. 2. Развитие техники работы в условиях сверхвысокого вакуума стало значительным шагом в эволюции наук о поверхности. Впервые, были созданы хорошие насосные системы, во-вторых, стало возможным эффективно удалять остатки воды, что позволило изучать чистые поверхности. Значительные достижения в изучении кристаллических поверхностей были достигнуты с изобретением эмиссионного и ионного микроскопов, работающих с атомным разрешением (Мюллер, 1930-1950 гг.). 3. С середины 1960-х гг. работы базируются на изучении поверхностей с известной

морфологией, обычно это единичные кристаллы металлов с известной ориентацией поверхности. Это направление сохраняется и в настоящее время, хотя диапазон изучаемых материалов чрезвычайно расширился. Нобелевская премия по химии в 2007 г. была присуждена Г. Эртлю за работу по изучению поверхностных явлений, в частности, на границе раздела фаз газ – твердое тело. Эртль изучал адсорбцию простых молекул на кристаллах железа, особенно участвующих в синтезе аммиака, – N_2 , H_2 , NH_3 – методом электронной оже-спектроскопии (рис. 1).

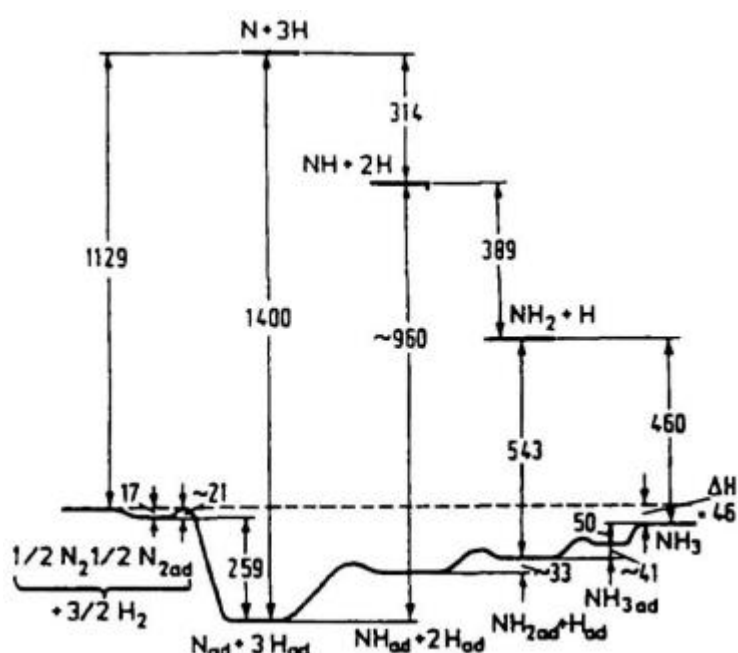


Рис. 1. Профиль потенциальной энергии синтеза аммиака на железном катализаторе

В результате исследований была описана схема полной энергии реакции, показывающая путь синтеза аммиака на поверхности катализатора; была установлена положительная роль щелочных промоторов в этой реакции, и сильная зависимость диссоциации азота от структуры поверхности: открытые участки поверхности оказались более активными. Изучая окисление оксида углерода на металлах платиновой группы, Эртль с соавторами показали, что образование продукта начинается, когда происходит десорбция значительного количества CO с поверхности палладия или платины, на которой должны быть адсорбированы как молекулы оксида углерода, так и атомы кислорода, а также

выявили пространственно-временную зависимость скорости окисления оксида углерода (рис.2). Было установлено, что такие реакции относятся к самоорганизованным процессам: они могут протекать в складках волн, возникающих на поверхности и являющихся аналогами реакции БелоусоваЖаботинского. В зависимости от условий реакции, длины этих волн находятся в нанометровом диапазоне.

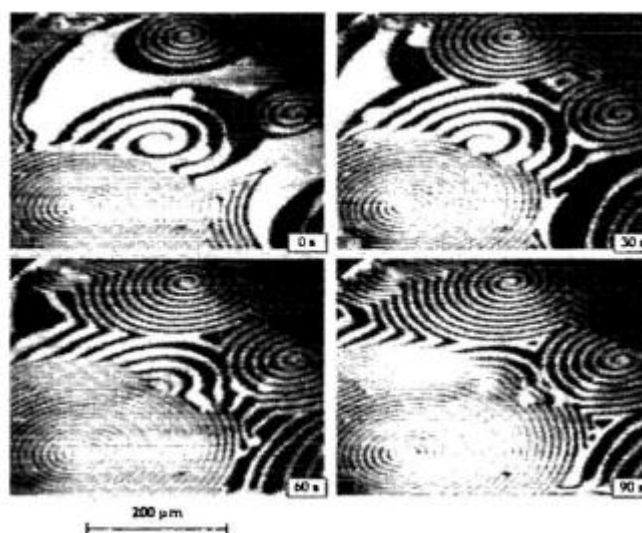


Рис. 2. Пространственно-временные изменения в реакции окисления оксида углерода на платине

В 1970-80 гг. появились и другие важные идеи, внесшие огромный вклад в понимание поверхностных явлений. Так, Г. Соморджай установил, что в каталитических реакциях углеводородов структура поверхности катализатора влияет на селективность реакции. Изучая зависимость диссоциации азота на вольфраме от стадии реакции, Д. Кинг показал, насколько велика может быть роль слабосвязанных молекулярных состояний в определении реакционной способности, поскольку они могут диффундировать на длинные расстояния «в поисках» активных центров адсорбции на неактивной поверхности. Было обнаружено, что поверхности атомов металлов часто перестраиваются в присутствии молекул газов и тем самым понижают свои энергетические уровни.

Практическое занятие 4. Поверхностные явления в наносистемах

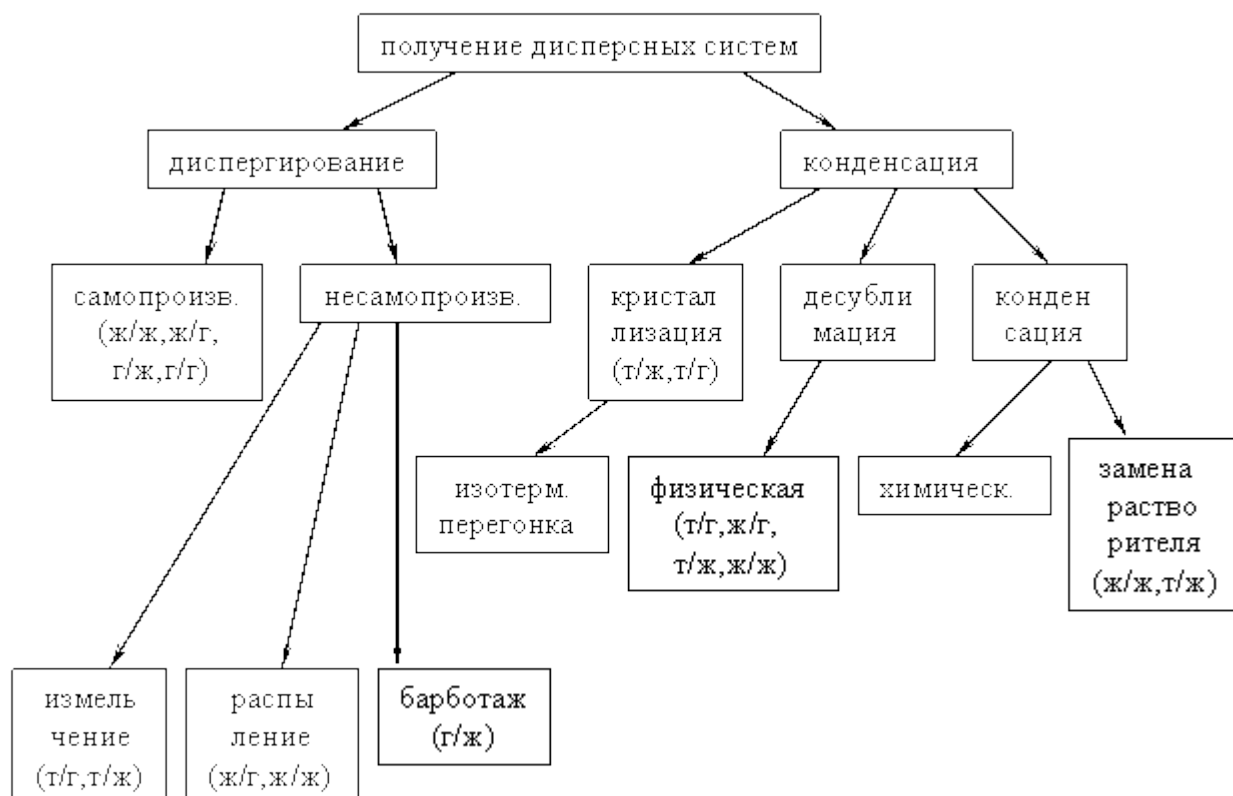
Основным подходом, используемым для описания структурных и электронных свойств атомов и молекул, входящих в состав поверхности или адсорбированных на ней является метод молекулярных орбиталей, который позволяет конструировать химические связи и образовывать из атомов молекулы, нанокластеры и наночастицы и массивное твердое тело. Орбитали получаются при решении уравнений квантовой механики (уравнение Шрёдингера). На поверхности монокристалла атомы образуют уменьшенное число связей по сравнению с массивными кристаллами, уменьшается и энергия связи, изменяется координирующая способность. Поверхность монокристалла представляет собой крайний, хотя и важный вид поверхности. Гораздо более распространен вид поверхности, связанный с высокодисперсными и высокопористыми системами, например, оксидами, силикагелями, аэросилом, оксидом алюминия, цеолитами и т.д. Примесные атомы (особенно атомы переходных металлов) играют важную, а иногда и определяющую роль для характеристики поверхности, особенно в каталитических процессах. Существуют две особенности примесных атомов: изменение симметрии координации и координационного числа и способность атомов собираться в нанокластеры. При рассмотрении структуры и свойств поверхности, включающей слой или более атомов металлов или их оксидов, следует учитывать, что они сильно отличаются от таковых для отдельных атомов или атомных кластеров на поверхности. Поскольку появляется двумерная структура, то для характеристики свойств используются не отдельные атомные или молекулярные орбитали, их магнитные моменты и характеристические частоты, а электронные зоны, валентные зоны и зоны проводимости, фононные и магнонные возбуждения. Однако поверхностные состояния имеют энергии, отличные от массивных твердых тел. Одна из причин – нарушение трехмерной периодичности на поверхности. В кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии для поверхности оксидов переходных металлов вырождение d-уровней снимается, и их энергия становится ниже энергии вырожденных d-электронов массивного оксида. Для изучения зонной структуры поверхности применяют методы спектроскопии электронного проектора и ионного проектора, РФЭС и УФЭС, которые позволяют обнаружить

поверхностные уровни. Все металлы характеризуются электропроводностью, но не все обладают магнитным упорядочением. К металлам, дающим магнитное упорядочение, относятся 3d (узкие энергетические зоны, наличие некомпенсированных атомных моментов) и 4f металлы. Атомы на поверхности твердого тела и адсорбата можно характеризовать также с помощью понятий кислотно-основных связей, введенных Бренстедом и Льюисом. При рассмотрении свойств поверхности важно учитывать наличие на ней активных центров различной природы. Кислотный поверхностный центр Льюиса принимает электронную пару с участием адсорбента, что приводит к уменьшению общей энергии системы. Основной поверхностный центр Льюиса отдает электронную пару. Кислотный поверхностный центр Бренстеда отдает протон, а основной центр Бренстеда его принимает.

Практическое занятие 5. Получение и очистка лиофобных нанодисперсных систем

Дисперсные системы могут быть созданы природой или получены искусственно. Способы искусственного получения делятся на две группы:

- диспергирование - получение дисперсной фазы из крупных тел;
- конденсация - укрупнение мелких частиц.



ДИСПЕРГИРОВАНИЕ

Диспергирование может быть самопроизвольным и несамопроизвольным. Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем. В отношении лиофобных систем самопроизвольное диспергирование исключено, диспергирование в них возможно путем затраты определенной работы.

Диспергирование характеризуется степенью диспергирования (а). Она определяется отношением размеров исходного продукта и частиц дисперсной фазы полученной системы.

$$A = d_n/d_k, \quad (5.1)$$

D_n, d_k - диаметр частиц до и после измельчения.

Работа W , необходимая для диспергирования твердого тела или жидкости, затрачивается на деформирование тела W_d и на образование новой поверхности раздела фаз W_a , которая измеряется работой адгезии. Деформирование является необходимой предпосылкой разрушения тела. Работа диспергирования определяется формулой:

$$W = W_a + W_d = \sigma * DB + kv \quad (5.2)$$

σ^* - величина, пропорциональная или равная поверхностному натяжению на границе раздела,

DB - увеличение поверхности раздела фаз в результате диспергирования,

V - объем исходного тела до диспергирования,

K - коэффициент, эквивалентный работе деформирования единицы объема тела.

При помощи методов коллоидной химии можно снижать затраты энергии, необходимые для диспергирования. К числу таких методов относится адсорбционное понижение прочности. В результате адсорбции ПАВ на внешней и внутренней поверхности твердого тела снижается межфазовое поверхностное натяжение, облегчается деформирование твердого тела.

Снижение энергии диспергирования может быть достигнуто следующими методами: проведение процесса в жидкой среде, помол с одновременной вибрацией, применение ультразвукового метода.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Конденсационные методы: конденсация, десублимация, кристаллизация. Они основаны на образовании новой фазы в условиях пересыщенного состояния вещества в газовой или жидкой среде. При этом система переходит из гомогенной в гетерогенную. Конденсация и десублимация характерны для газовой, а кристаллизация - для жидкой среды.

Необходимое условие конденсации и кристаллизации - пересыщение и неравномерное распределение вещества в дисперсионной среде и образование центров конденсации (зародышей).

Степень пересыщения b для раствора и пара можно выразить следующим образом:

$$B_{\text{ж}} = c/c_s, b_{\text{п}} = p/p_s \quad (5.3)$$

P , c - давление пересыщенного пара и концентрация вещества в пересыщенном растворе, p_s - равновесное давление насыщенного пара над плоской поверхностью, c_s - равновесная растворимость, соответствующая образованию новой фазы.

Конденсации способствуют мельчайшие частички. Например, в качестве ядер конденсации водяного пара могут служить продукты сгорания самолетного топлива, частицы почвы и т.д..

Когда ядра конденсации отсутствуют, то капли могут существовать в переохлажденном состоянии. При конденсации паров в этих условиях будут

образовываться не капли, а кристаллы. Процесс перехода газообразного вещества в твердое, минуя жидкое, состояние, называется десублимацией.

Сублимация - переход твердого вещества в газообразное, минуя жидкое.

В основе конденсационных методов лежат самопроизвольные процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса.

При зарождении и образовании частиц из пересыщенного раствора или газовой фазы изменяется химический потенциал m , возникает поверхность раздела фаз, которая становится носителем избыточной свободной поверхностной энергии.

Конденсация бывает физическая и химическая.

Физическая конденсация - осуществляется при понижении температуры газовой среды, содержащей пары различных веществ.

Изотермическая перегонка: уменьшение размеров мелких частиц до их полного исчезновения и рост крупных частиц.

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Мембраны - полупроницаемые перегородки, при помощи которых осуществляется осмос. Осмос - самопроизвольный процесс переноса растворителя (дисперсионной среды) через мембрану из растворителя (менее концентрированного или коллоидного раствора) в раствор (или в более концентрированный раствор).

Мембраны - тонкие пористые пленки, они являются двухмерными высокодисперсными системами.

Наиболее часто мембраны применяют для очистки жидкостей от примесей при помощи обратного осмоса (движение растворенных примесей через мембрану под действием внешнего давления)

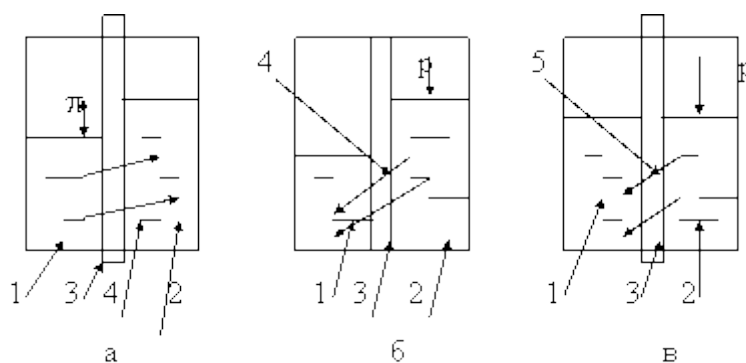


Рис.7.2.Схема осмоса (а), обратного осмоса (б), ультраfiltrации и диализа (в)

1.дисперсионная среда (чистая жидкость) Ж, 2.коллоидный Т/Ж или истинный раствор, 3.мембрана, 4.поток чистой жидкости (растворителя), 5.поток примесей.

Если со стороны дисперсной системы 2 приложить давление P , то поток жидкости из области 2 будет перемещаться в область 1. Через мембрану 3 проходят только молекулы растворителя (вследствие их большей подвижности). Содержимое области 1 будет обогащаться чистой жидкостью, а в области 2 сконцентрируются примеси.

Направление движения жидкости при обратном осмосе противоположно ее движению в случае осмоса.

Работа, необходимая для осуществления обратного осмоса, расходуется на продавливание жидкости через поры:

$$W_{oc} = dpv \quad (5.4)$$

Dp - перепад давления по обе стороны мембраны,

V - объем жидкости, прошедшей через мембраны.

$$Dp = P - p \quad (5.5)$$

P - избыточное давление над раствором,

p - осмотическое давление.

Из равенства 7.5 следует, что $P > p$. Это условие определяет избыточное давление, необходимое для осуществления обратного осмоса.

При помощи диализа (7.2, в) осуществляется очистка дисперсной системы от примесей в виде ионов или молекул. Дисперсную систему помещают в правую часть 2 сосуда, отделенную от левой части 1 мембраной 3. Мембрана проницаема для молекул и ионов, но задерживает частицы дисперсной фазы. Примеси в результате диффузии из области большей концентрации 2 самопроизвольно будут переходить в область меньшей концентрации 1.

Интенсифицировать очистку коллоидного раствора при помощи диализа можно путем приложения внешнего давления p (7.2, в). В этом случае процесс называют ультрафильтрацией.

Обратный осмос, диализ, ультрафильтрация используются для различных целей, но имеют много общего, используется аналогичная аппаратура.

Основной принцип действия мембран заключается в избирательной проницаемости, которая определяется размерами пор, свойствами очищаемых систем и внешним давлением.

Кроме очистки растворов мембраны способствуют равновесию электролитов в присутствии частиц или ионов, размеры которых не позволяют им проникать через поры, возникает так называемое мембранное равновесие, которое имеет практическое значение для растворов ВМС, в процессах набухания веществ и в различных физиологических процессах.

Мембранная технология намного эффективней других аналогичных технологий, требует меньших энергетических затрат.

ПРИЧИНА МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Все молекулярно-кинетические свойства вызваны хаотичным тепловым движением молекул дисперсионной среды, которое складывается из поступательного, вращательного и колебательного движений молекул.

Молекулы обладают различной кинетической энергией. Тем не менее, при данной температуре среднее значение кинетической энергии молекул остается постоянным. Флуктуация значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды является причиной молекулярно-кинетических свойств.

Молекулярно-кинетические свойства проявляются в жидкой и газообразной дисперсионной среде.

Практическое занятие 6. Получение и очистка лиофобных нанодисперсных систем

Мельчайшие частицы незначительной массы испытывают неодинаковые удары со стороны молекул дисперсионной среды, на рисунке показана результирующая сила F , которая заставляет частицы двигаться.

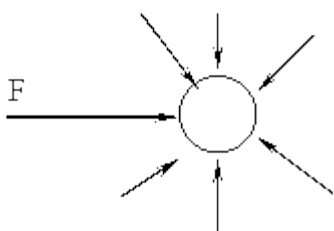


Рис.7.3. Воздействие молекул дисперсионной среды на частицу дисперсной фазы.

Направление и импульс этой силы непрерывно меняются, поэтому частицы совершают хаотичное движение.

Определить направление результирующей силы и связать его с молекулярно-кинетическими свойствами среды удалось в 1907 году независимо друг от друга Эйнштейну и Смолуховскому.

В основу их расчетов был взят не истинный путь частиц, а сдвиг частиц (рис.5.4).

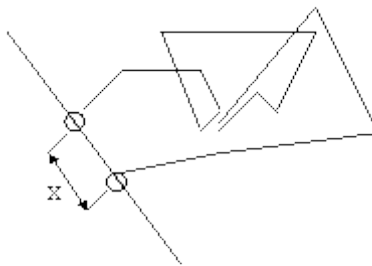


Рис.7.4. Сдвиг частиц.

Путь частицы определяется ломаной линией, а сдвиг x характеризует изменение координаты частицы за определенный промежуток времени. Средний сдвиг будет определять среднеквадратичное смещение частицы:

$$x = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_i^2}{n_i}} \quad (5.6)$$

x_1, x_2, x_i - сдвиги частицы за определенное время.

Теория броуновского движения исходит из представления о взаимодействии случайной силы $f(t)$, которая характеризует удары молекул и, и силы F_t , зависящей от времени и силы трения при движении частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде со скоростью v . Уравнение броуновского движения (уравнение Ланжевена) имеет вид:

$$M(dv/dt) + hv = Ft + f(t) \quad (5.7)$$

Где m - масса частицы, h - коэффициент трения при движении частиц.

Для больших промежутков времени инерцией частиц, то есть членом $m(dv/dt)$ можно пренебречь. После интегрирования 5.7. При условии, что среднее произведение импульсов случайной силы равно нулю находят средний сдвиг:

$$\chi = \sqrt{\frac{RT}{N_A} - \frac{t}{3\pi\eta r}} \quad (5.8)$$

Где t - время, η - вязкость дисперсионной среды, r - радиус частиц дисперсной фазы.

Броуновское движение наиболее ярко выражено у высокодисперсных систем. Уяснение причин и разработка теории броуновского движения - блестящее доказательство молекулярной природы вещества.

ДИФФУЗИЯ

Диффузия - процесс самопроизвольного распространения вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Виды диффузии:

1. Молекулярная;
2. Ионная;
3. Диффузия коллоидных частиц.

Ионная диффузия связана с самопроизвольным перемещением ионов. Формирование диффузного слоя противоионов на поверхности частиц дисперсной фазы происходит по механизму ионной диффузии.

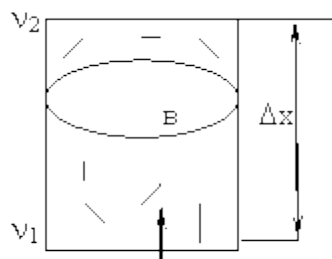


Рис.7.5. Диффузия частиц в дисперсной фазе.

Диффузия высокодисперсионных коллоидных частиц показана на рис. 7.5. $n_1 > n_2$. То есть диффузия идет снизу вверх. Диффузия характеризуется определенной скоростью перемещения вещества через поперечное сечение B , которая равна dm/dt .

На расстоянии Dx разность концентраций составит $n_2 - n_1$, это величина отрицательная.

dn/dx - градиент концентрации.

Скорость перемещения вещества:

$$Dm = -D \cdot (dn/dx) \cdot B dt \quad (5.9)$$

D - коэффициент диффузии.

Уравнение 5.9 - основное уравнение диффузии в дифференциальной форме. Оно справедливо для всех видов диффузии. В интегральной форме применимо для двух процессов: стационарного и нестационарного.

Для стационарного процесса градиент концентраций постоянен. Интегрируя 7.9., получим:

$$M = -D(dn/dx)Bt \text{ - первый закон Фика} \quad (5.10)$$

Физический смысл коэффициента диффузии: если $-dn/dx = 1$, $B = 1$, $t = 1$, то $m = D$, то есть коэффициент диффузии численно равен массе диффундирующего вещества, когда градиент концентраций, площадь сечения диффузионного потока, время равны единице.

Коллоидные частицы характеризуются минимальным коэффициентом диффузии.

Количественно диффузия определяется коэффициентом диффузии, который связан со средним сдвигом:

$$\bar{x}^2 = 2Dr, \quad r = \bar{x}^2/(2Dt) \quad (5.11)$$

$$D = kt/(6\pi\eta r) \quad (5.12)$$

$$K = R/N_A.$$

Из этой формулы видно, что коэффициент диффузии зависит и от формы частиц, таким образом, зная коэффициент диффузии, можно определить размер частиц дисперсной фазы.

ОСМОС

При разделении двух растворов различной концентрации полупроницаемой перегородкой возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей. Этот процесс называется осмосом.

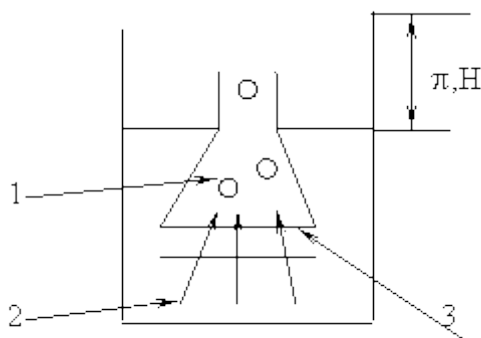


Рис 7.6. Схема осмоса.

1 - сосуд с раствором, 2 - емкость с чистой жидкостью, 3 - полупроницаемая перегородка (мембрана).

Термодинамическое объяснение осмоса:

Химический потенциал чистой жидкости m_2 превышает химический потенциал той же жидкости в растворе m_1 . Процесс идет самопроизвольно в сторону меньшего химического потенциала до тех пор, пока произойдет выравнивание химических потенциалов.

В результате перемещения жидкости в емкости 1 создается избыточное давление p , называемое осмотическим. Растворитель, проникающий в область 1, поднимают уровень жидкости на высоту H , что компенсирует давление чистого растворителя.

Осмотическое давление - избыточное давление над раствором, которое необходимо для исключения переноса растворителя через мембрану.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое производила бы дисперсная фаза, если бы она в виде газа при той же температуре занимала тот же объем, что и коллоидная система (раствор). Осмотическое давление возникает самопроизвольно, как следствие молекулярно-кинетических свойств дисперсионной среды.

Осмотическое давление для идеальных растворов неэлектролитов:

$$P_v = \nu \ln(1-x) \quad (5.13)$$

V - молярный объем растворителя, x - мольная доля растворенного вещества.

В случае разбавленных растворов неэлектролитов:

$$P_v = n \nu T \quad (5.14)$$

Где n - число молей растворенного вещества.

Если масса растворенного вещества = q , масса = M , то $n = q/M$, то:

$$P = n(RT/V) = (q/V)(RT/V) \quad (5.15)$$

$$M = m n_a, m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (5.16)$$

R - плотность частиц, m - молекулярная масса частиц дисперсной фазы, r - радиус частиц дисперсной фазы.

Тогда:

$$\pi = \frac{qRT}{V \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A} \quad (5.17)$$

Из этой формулы следует, что осмотическое давление прямо пропорционально концентрации дисперсной фазы и обратно пропорционально размеру этих частиц.

Осмотическое давление коллоидных растворов незначительно.

СЕДИМЕНТАЦИЯ

Седиментация - оседание частиц дисперсной фазы, обратная седиментация - всплывание частиц.

На каждую частицу в системе действует сила тяжести и подъемная сила Архимеда:

$$F_g = mg = vgr \text{ и } F_A = vgr_0 \quad (5.18)$$

Где r, r_0 - плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, m - масса частицы, v - объем частицы, g - ускорение свободного падения.

Эти силы постоянны и направлены в разные стороны. Равнодействующая сила, вызывающая седиментацию, равна:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = v(r - r_0)g \quad (5.19)$$

Если $r > r_0$, то частица оседает, если наоборот, то всплывает.

При ламинарном движении частицы возникает сопротивление - сила трения:

$$F_{\text{тр}} = Bu \quad (5.20)$$

B - коэффициент трения, u - скорость движения частицы.

Сила, действующая на частицу во время движения:

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = vg(r - r_0) - Bu \quad (5.21)$$

С ростом скорости при достаточно большом коэффициенте трения наступает момент, когда сила трения достигает силы, вызывающей седиментацию и движущая сила будет равна нулю. После этого скорость движения частицы становится постоянной:

$$U = vg(r - r_0)/B \quad (5.22)$$

Выражение для силы трения можно представить в виде закона Стокса:

$$B = 6\pi\eta r \text{ и } F_{\text{тр}} = 6\pi\eta ru \quad (5.23)$$

Подставляя уравнение 7.22 в 7.21 и выражая объем частицы через ее радиус, получим:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (5.23)$$

Зная величины, входящие в уравнение, легко можно найти радиус частиц дисперсной фазы.

Способность к седиментации выражают через константу седиментации:

$$S_{\text{сед}} = u/g \quad (5.24)$$

Явление седиментации широко используется в различных отраслях промышленности, в том числе часто применяется для анализа дисперсных систем.

Практическое занятие 7. Оптические свойства нанодисперсных систем

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы. Особенности оптических свойств дисперсных систем определяются природой частиц, их размерами, соотношением между длиной волны электромагнитного излучения и размерами частиц. При прохождении луча света через дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления: 1. Преломление света частицами дисперсной фазы; 2. Отражение света частицами дисперсной фазы; 3. Светорассеяние (опалесценция); 4. Поглощение света. Одним из характерных оптических свойств дисперсных систем является рассеяние света. В результате рассеяния проходящий через коллоидный раствор луч света становится видимым (эффект Тиндаля – рис. 1.). Этот вид рассеяния называется опалесценцией (в молекулярных и ионных растворах этот эффект не наблюдается).

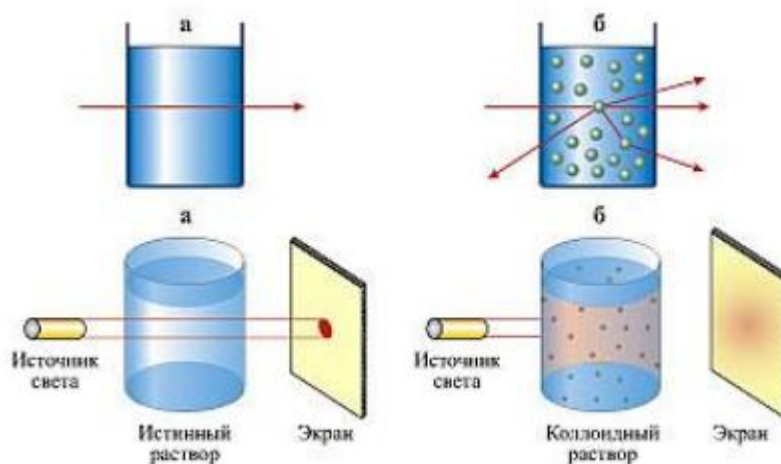


Рис. 1. Иллюстрация эффекта Тиндаля

Способностью к светорассеянию обладают не только частицы, но и ассоциаты молекул, макромолекулы, включения, нарушающие однородность среды. Рассеяние заключается в преобразовании вещества светом, которое сопровождается изменением направления света. Схематически процесс рассеяния света выглядит так:

Падающий свет с частотой ν + Молекулы высокодисперсных частиц (атомы) = Поляризация молекул (атомов) и возникновение диполей с переменным моментом = Падающий свет с частотой ν

Световая волна вызывает поляризацию молекул, не проводящих и не поглощающих свет частиц, возникающий при этом дипольный момент определяется по уравнению: $p = \epsilon E$, где ϵ - поляризуемость; E – напряженность возбужденного электрического поля, образованного падающим светом. Возникающие диполи колеблются с частотой падающего света и создают вторичное излучение во всех направлениях. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями вследствие интерференции, распространяется прямолинейно. В неоднородной среде, к которым относятся высокодисперсные системы с различным показателем преломления фазы и среды, интерференция отсутствует, и испускается некомпенсированное излучение в виде рассеянного света. Если энергия поглощенного кванта света ($h\nu$) равна энергии испускаемого кванта ($h\nu_1$), то рассеяние будет рэлеевским (упругим). Оно реализуется, когда размеры частиц дисперсной фазы намного меньше длины волны света: $a \ll \lambda$, где λ – длина волны видимого света колеблется в пределах 380 – 760 нм. Данное условие справедливо для высокодисперсной фазы. Светорассеяние наблюдается лишь тогда, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы, т. е., $\lambda_{\text{св.в.}} \gg a_{\text{д.ф.}}$, а расстояние между частицами больше $\lambda_{\text{св.в.}}$. Если $\lambda_{\text{св.в.}} \ll a_{\text{д.ф.}}$ происходит отражение света, проявляющееся в мутности. Различают светорассеяние частицами проводящими и непроводящими ток. Свет рассеивается во всех направлениях (свет – векторная величина). Но его интенсивность неодинакова по направлениям, и может быть представлена в виде векторной диаграммы Ми (рис. 2)

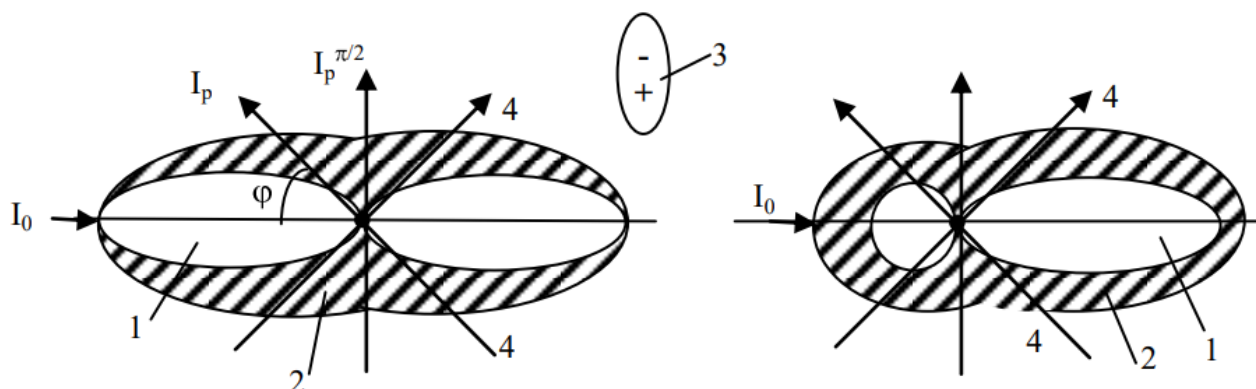


Рис. 2. Рассеяние света малой (а) и крупной (б) частицей: 1 и 2 – неполяризованная и поляризованная части света соответственно; 3 – полярная молекула (диполь). 4 – направление максимальной интенсивности рассеяния поляризованной части света

Рассеянный свет обычно поляризован. Причина поляризации – поперечная анизотропия (неоднородность) световых лучей. На рис. 1.3.1.2 – рассеянный свет не поляризован в направлении падающего луча и полностью поляризован в плоскости, перпендикулярной падающему световому лучу. В это направлении образуется седловина. Максимальная интенсивность поляризованного света достигается на краях седловины, прямые 4, когда угол между падающим и рассеянным светом $\phi = 55^\circ$. Если падающий свет не поляризован, то интенсивность рассеянного света (отношение I_p/I_0 пропорционально величине $1 + \cos^2 \phi$. При $\phi = 0$ рассеяние максимально, при $\phi = 90^\circ$ оно отсутствует ($I_p = 0$).

Практическое занятие 8. Оптические свойства нанодисперсных систем

Ультрамикроскопия.

Разрешающая способность микроскопа, т.е. наименьшее расстояние, при котором две точки еще можно видеть отдельно, составляет около половины длины световой волны. Таким образом, при использовании обычного света (длина волны 40-700 нм) даже в наилучший микроскоп видимы частицы, размеры которых не менее $2 \cdot 10^{-5}$ см, коллоидные частицы лежат за пределом видимости. В 1903 г Зидентопф и Зигмонди сконструировали прибор иного типа – ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном

оптическом микроскопе. При этом сплошная опалесценция, видимая невооруженным глазом, разрешается в отблески отдельных частиц. Каждый отблеск – это свечение светового пучка волн, рассеянных одной частицей под разными углами, оно значительно больше, чем проекция самой частицы и доступно для микроскопической регистрации. Прямая регистрация не позволяет судить о размерах и форме частицы, так как мы наблюдаем не сами частицы, а их отблески, но эти параметры могут быть определены косвенно. С помощью ультрамикроскопа Зигмонди могут быть обнаружены частицы размером до $2 \cdot 10^{-8}$ см. Наблюдая коллоидную систему в ультрамикроскоп, можно не только определить средний размер частиц, но и получить некоторое представление об их форме.

Электронная микроскопия.

В последние годы для наблюдения размеров и формы коллоидных частиц чаще всего пользуются электронным микроскопом, в котором вместо световых лучей применяются пучки электронов с длиной волны всего 0,02-0,05 А. Это резко увеличивает разрешающую способность микроскопа и дает возможность непосредственно увидеть или фотографировать коллоидные частицы. Разрешающее расстояние с помощью электронного микроскопа может быть доведено до 5-10 А. Применение электронного микроскопа затруднено необходимостью тщательного высушивания образцов, так как внутри электронного микроскопа поддерживается высокий вакуум, необходимый для прохождения электронного пучка; кроме того, вследствие сильного поглощения электронов изучаемые образцы должны быть весьма тонкими (1-10 мк). При выпаривании капли раствора свойства системы могут существенно изменяться, в результате чего наблюдаемые параметры могут сильно отличаться от параметров частиц в коллоидном растворе.

Нефелометрия.

Метод основан на способности коллоидных систем рассеивать свет. Определяя светорассеяние данной системы, можно определять размер частиц или концентрацию дисперсной фазы, изучать различные процессы, происходящие в растворе. Зная концентрацию золя c и измерив значения интенсивностей падающего и рассеянного излучения I_0 , I , можно вычислить средний объем

частиц. Истинные значения I и I_0 определить сложно. Поэтому распространение получили относительные измерения в нефелометрии. Опалесценцию исследуемого раствора с помощью нефелометра сравнивают с опалесценцией стандартного раствора той же концентрации, объем частиц которого известен

Практическое занятие 9. Электрические свойства нанодисперсных систем

Электрокапиллярными называются капиллярные явления, происходящие в электрическом поле на границе раздела фаз, в области ДЭС (двойного электрического слоя). Прибор Липпмана (1873) – капиллярный электрометр (рис 1). Давление столба Hg уравнивается капиллярным давлением на искривленной границе Hg – раствор электролита в капиллярном кончике. Равновесное значение σ находится по формуле $d\sigma/dE = -\eta_0$, где η_0 – плотность поверхностного заряда.

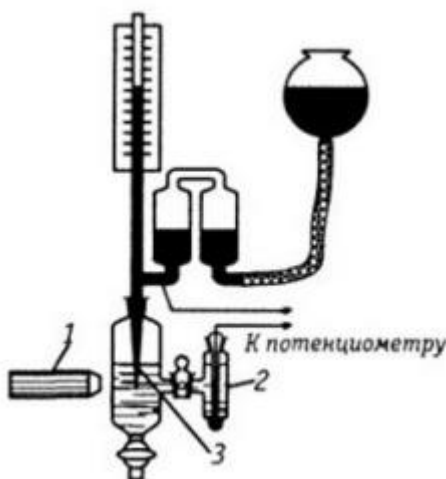


Рис. 1. Прибор Липпмана

Работа прибора описывается уравнениями Липпмана. Первое уравнение Липпмана

$$d\sigma/d\phi = -q \quad (95)$$

Второе уравнение Липпмана

$$C = dq/d\phi \Rightarrow d^2\sigma/d\phi^2 = -C \quad (96)$$

где C – емкость плоского конденсатора на границе раздела фаз. Выражая

$$C = qs/\phi \Rightarrow d\sigma/d\phi = -C\phi \Rightarrow \int \sigma - \sigma_{\max} d\sigma = C \phi [\phi_0 \phi d\phi \text{ получаем } \sigma = \sigma_{\max} - C(\phi - \phi_0)/2$$

Выражение $d\sigma/dE = -\eta_0$, позволяет вычислить величину поверхностного заряда η_0 , приходящегося на 1 см², для любой точки электрокапиллярной кривой по углу наклона касательной, а также величину ДЭС по уравнению:

$$C = -d\eta_0/dE = d^2\sigma/dE^2 \quad (98)$$

Таким образом, величина C может быть найдена по построенным кривым $d\sigma/dE - E$. Анализ электрокапиллярных кривых позволяет определить адсорбционные характеристики ПАВ (их поверхностную активность). Для катионоактивных ПАВ адсорбция происходит в области $\eta_0 < 0$, для анионоактивных ПАВ в области $\eta_0 > 0$, при этом в обоих случаях снижается σ .

Практическое занятие 10. Электрические свойства нанодисперсных систем

Если частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность состояний в зоне проводимости – верхней зоне, содержащей электроны - радикально меняется. Непрерывная плотность состояний в зоне заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут оказаться больше, чем тепловая энергий kT , что приводит к образованию энергетической щели. Изменение электронной структуры при переходе от объемного кристалла к большому кластеру, а затем – к маленькому кластеру с размером меньше 15 атомов, показано на рис. 1.

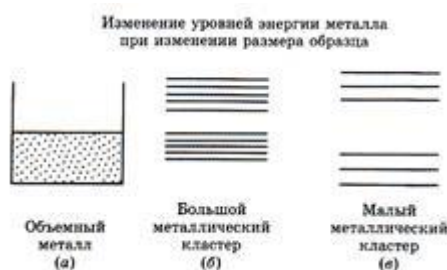


Рис.1 Пример изменения уровней энергии металла при уменьшении количества атомов: а – валентная зона объемного металла; б – в большом кластере из 100 атомов возникает запрещенная зона; в – маленький кластер, состоящий из трех атомов.

Маленький кластер аналогичен молекуле с ее дискретным набором энергетических уровней. В конце концов, можно уменьшить кластер до размеров, при которых расстояние между противоположными гранями приблизится к длине волны электронов.

Интересно отметить, что квантовый размерный эффект проявляется в полупроводниках при больших размерах, чем в металлах, из-за большей длины волны электронов. В полупроводниках длина волны может достигать мкм, в то время как в металлах она составляет величину порядка 0,5 нм, т.е. Примерно в 1000 раз меньше.

Металлы – очень распространенный материал современной промышленности. Большая часть машин, станков, инструментов и транспортных средств изготовлена из металла. Металлы хорошо проводят тепло и электричество, они достаточно прочны, их можно деформировать без разрушения. Некоторые металлы ковкие (их можно ковать), некоторые тягучие (из них можно вытягивать проволоку). Эти уникальные свойства объясняются особым типом химической связи, соединяющей атомы металлов между собой – металлической связью. Металлы в твердом состоянии существуют в виде кристаллов из положительных ионов, как бы “плавающих” в море свободно движущихся между ними электронов.

Для металла $R = \rho l/S$. Согласно современным представлениям электрическая проводимость $\gamma = 1/\rho$ обусловлена свободными (не локализованными) электронами, а электрическое сопротивление возникает в результате рассеяния электронов на различных дефектах кристаллической решетки металлов. Причем ρ является мерой совершенства кристаллической решетки. Т.е., если решетка совершенная и отсутствуют тепловые колебания ионов в узлах решетки, то электроны проходят сквозь решетку, не испытывая затухания.

В то же время, если решетка несовершенная, то чем больше решетка искажена, тем больше ρ . В качестве дефектов решетки можно указать на примеси в виде других атомов металла или внедренного в решетку газа, вакансии, границы зерен и т.д. Электрический ток или направленное движение заряда в проводниках и полупроводниках под действием приложенного электрического

поля может прерываться на фононах, примесях, а также на нульмерных дефектах (вакансии, атомы в междоузлиях), на одномерных дефектах (краевые дислокации), на двумерных дефектах (границы зерен, дефекты упаковки, двойники, свободные поверхности), и трехмерных дефектах (поры, скопления вакансий, зародыши другой фазы, микротрещины). Все перечисленные дефекты могут вызывать рассеяние электронов и, следовательно, лимитировать электропроводность или увеличивать электрическое сопротивление. Однако следует отметить, что наноструктуры слишком малы для того, чтобы у них присутствовали внутренние дефекты. Следовательно, нанообъекты с размерами, лежащими в нижней области диапазона наноразмеров, вероятнее всего являются бездефектными.

В трехмерных проводниках электроны проводимости делокализованы и свободно движутся во всей проводящей среде. Ясно, что все размеры макроскопического объекта много больше расстояний между атомами.

При уменьшении одного или нескольких размеров образца до величин, всего лишь в несколько раз превышающих расстояние между атомами, положение дел кардинально изменяется: делокализация в этих направлениях становится невозможной, и электроны становятся локализованными. Если взять, например лист меди длиной 10см, шириной 10см и толщиной 3,6нм, которая соответствует 10 элементарным ячейкам меди, то электроны проводимости будут делокализованы в плоскости листа, но будут локализованы по толщине. Такой объект называется квантовой ямой или квантовой плоскостью.

Уменьшим теперь и ширину листа тоже, например, до 3,6нм, мы получим квантовую проволоку, длинную в одном направлении, но с диаметром, составляющим нанометры. Электроны в ней делокализованы и свободно движутся только вдоль проволоки, но оказываются локализованными в поперечных направлениях.

И, наконец, в квантовой точке, которую можно получить, укоротив квантовую проволоку до наноразмеров и которая может выглядеть как очень маленький (крошечный) куб, короткий цилиндр или шар с размерами в несколько нанометров, электроны локализованы по всем трем пространственным направлениям, так что делокализации вообще не происходит.

Величина электропроводности наноматериалов обусловлена рядом конкурирующих факторов. В наноматериалах велико влияние границ зерен. Одновременно с этим в наноматериалах размер зерен соизмерим с длиной свободного пробега электронов проводимости. Суммарно эти две причины оказываются доминирующими и приводят к увеличению рассеяния электронов и, следовательно, уменьшению удельной проводимости наноматериалов или увеличению удельного сопротивления по сравнению с крупнокристаллическим веществом.

Другими словами, при уменьшении линейных размеров материала величина его удельного сопротивления увеличивается. Данный вывод подтвержден многочисленными экспериментальными данными. Значительное увеличение значений ρ с уменьшением размера зерен обнаружено в нанодисперсных Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu, NiAl.

Большой практический интерес представляют электрические свойства металлических порошков и островковых пленок. В дискретных наносредах расстояния между частицами существенно превышает межатомные промежутки. Поскольку электронам приходится преодолевать потенциальные барьеры при переходе от одной частицы к другой, то возникает так называемая активированная проводимость.

Одновременно в объеме каждой наночастицы возможно осуществление переноса заряда по механизму, аналогичному проводимости в металлах. Правда, она несет на себе следы размерных эффектов, связанных с соизмеримостью частиц с характерными длинами для электронных процессов. Таким образом, не сплошные наносреды в электрическом отношении представляют собой систему проводящих областей, разделенных диэлектрическими прослойками.

Исследования показали, что в нанопорошках и островковых пленках из W, Ta, Mo, Pt, Fe, Ni, Cu, Ag, Al, Au, при размерах структурных составляющих меньше 200 нм во всех материалах превалирует активированная проводимость.

С практической точки зрения наиболее интересным и перспективным свойством этих объектов является то, что, хотя они состоят из металлических частиц, их проводимость носит полупроводниковый характер (рис. 2). Можно сказать, что эти среды подобны полупроводникам, но если у полупроводников ширина

запрещенной зоны фиксирована и определяется природой полупроводника, то у нанопорошков можно не только менять энергии активации, но и задавать значения энергии, которые не реализуются в природных полупроводниках.

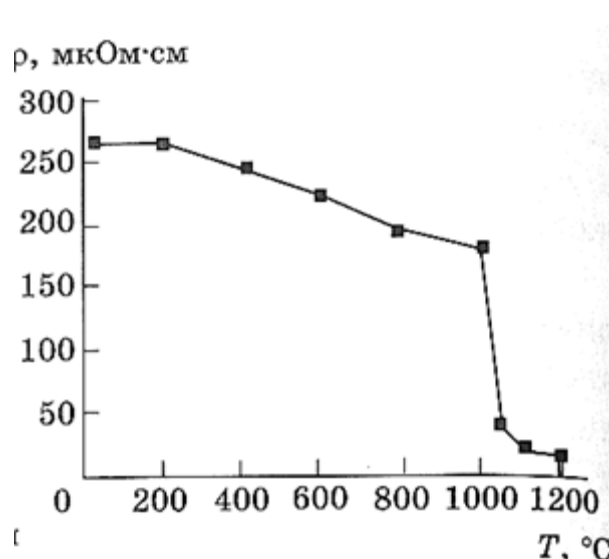


Рис.2 Температурная зависимость электросопротивления наноструктурированной пленки TiB_2 .

Правда, эти свойства, в достаточной мере, присущи лишь системам с размером частиц менее 50нм. С увеличением диаметра частиц проводимость резко возрастает, достигая значений, характерных для массивных материалов.

Характеристики и параметры энергетического оборудования в существенной мере зависят от удельного сопротивления материала ρ , причем пределы значений ρ могут изменяться от 0 (сверхпроводимость до $1,6 \cdot 10^{-8}$ Ом м (серебро), $1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом м (медь), 10^{-7} Ом м (железо), а при наличии наноструктур в материале – до $(0,4-1,2) \cdot 10^8$ Ом м.

Практическое занятие 11. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены непрерывным хаотическим движением молекул и атомов. Ученые доказали, что коллоидные системы обладают молекулярно-кинетическими свойствами. У каждого свойства есть количественная характеристика

Пример 3.1. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $H = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³. Решение: Распределение частиц по высоте при установлении диффузионно-седиментационного равновесия описывается гипсометрическим уравнением (3.13). Согласно условию задачи, $v = v_0/e$ и $\ln(v/v_0) = -1$. С учетом этого выражение для радиуса частиц принимает вид

$$r = \sqrt[3]{\frac{3k \cdot T}{4\pi \cdot g \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}} =$$

$$= \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,68 \text{ нм}.$$

Пример 3.2. Частицы бентонита дисперсностью $D = 0,8$ мкм–1 оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_1 на расстояние $H = 0,1$ м, если плотность бентонита $\rho = 2,1$ г/см³, плотность среды $\rho_0 = 1,1$ г/см³, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Во сколько раз быстрее осядут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $h_0 = 0,15$ м, а скорость вращения центрифуги $n = 600$ об/с.

Из уравнения

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)} \cdot \frac{H}{\tau}}, \text{ выражаем } \tau:$$

$$\tau_1 = \frac{9\eta \cdot H}{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}.$$

Дисперсность связана с размером частиц $D = \frac{1}{d} = \frac{1}{2r} \Rightarrow r = \frac{1}{2D}$. Подставим радиус

частиц в уравнение для определения времени $\tau_1 = \frac{9\eta \cdot H \cdot (2D)^2}{2g(\rho - \rho_0)}$, тогда

$$\tau_1 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с.}$$

Для частиц, оседающих в центробежном поле, справедливо соотношение

$$\ln \frac{H_2}{H_1} = \frac{2r^2 \omega^2 (\rho - \rho_0) \cdot \tau}{9\eta},$$

где $H_2 = H_1 + h_{\text{ос}}$, угловая скорость вращения центрифуги: $\omega = 2\pi \cdot n$.

Время оседания в центробежном поле составит:

$$\begin{aligned} \tau_2 &= \frac{9\eta \ln\left(\frac{H_1 + h_0}{H_1}\right) \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0) 4\pi^2 n^2} = \\ &= \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln\left(\frac{0,15 + 0,10}{0,15}\right) \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83 \text{ с.} \end{aligned}$$

Искомое соотношение равно $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,35 \cdot 10^5}{0,83} = 2,83 \cdot 10^5$.

Пример 3.3. Определить сдвиг частицы глины радиусом $5 \cdot 10^{-8}$ м в среде с вязкостью 10^{-3} Па · с при 300 К за одну секунду.

Решение

Сначала переведем все единицы в систему СИ, т. е. 1 Пуаз = 0,1 Па · с

$$\begin{aligned} D &= \frac{kT}{B} = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \Rightarrow r = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot D} \\ r &= \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 291,1}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,00463 \cdot 0,1 \cdot 2,19 \cdot 10^{-9}} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ м.} \end{aligned}$$

Пример 3.5. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет $1,1 \cdot 10^4$ м² /кг. Плотность кремнезема 2,7 г/см³, вязкость дисперсионной среды 10^{-3} Па · с, T = 293 К. Определить проекцию среднего смещения за 4 секунды. Решение:

$$\begin{aligned} \bar{\Delta} &= \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta \cdot r}} \\ S_{\text{уд}}^m &= \frac{k}{d \cdot \rho} = \frac{k}{2r \cdot \rho} \Rightarrow \\ \Rightarrow r &= \frac{k}{2S_{\text{уд}}^m \cdot \rho} = \frac{6}{2 \cdot 1,1 \cdot 10^4 \cdot 2700} = 10^{-7} \text{ м.} \\ \bar{\Delta} &= \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot 4}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7}}} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ м.} \end{aligned}$$

Пример 3.6. Показать, что экспериментальные данные (табл. 3.2) о распределении числа частиц (v) в вертикальном столбе жидкости подчиняются теоретическому закону Лапласа – Перрена о распределении частиц по высоте.

Экспериментальные данные
по распределению частиц по высоте

h , мкм	0	25	50	75	100
v	10	11,6	14,6	17,0	20,0

Решение: Гипсометрический закон распределения частиц (3.13)

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g \cdot H \cdot (\rho - \rho_0)}{3k \cdot T}.$$

Если по условию задачи значения плотностей, размера частиц, температуры не указаны, то экспериментальные данные будут подчиняться закону Лапласа – Перрена при постоянстве величины:

$$\frac{4\pi \cdot r^3 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}{3k \cdot T} = \frac{\ln \frac{v_0}{v}}{H} \approx \text{const.}$$

Найдем значения этих постоянных:

$$\begin{aligned} \text{const } t_1 &= \frac{\ln\left(\frac{10}{11,6}\right)}{25} = -0,006 & \text{const } t_2 &= \frac{\ln\left(\frac{10}{14,6}\right)}{50} = -0,007 \\ \text{const } t_3 &= \frac{\ln\left(\frac{10}{17}\right)}{75} = -0,007 & \text{const } t_4 &= \frac{\ln\left(\frac{10}{20}\right)}{100} = -0,0069. \end{aligned}$$

Значения $\text{const } t_1 \approx \text{const } t_2 \approx \text{const } t_3 \approx \text{const } t_4$, таким образом, экспериментальные данные подчиняются уравнению Лапласа – Перрена.

Пример 3.7. Рассчитать и построить интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц в водной среде:

τ , мин	1	2	3	5	10	15	20	25	30	35
m , мг	6,5	12,0	17,5	25,0	37,0	44,0	47,5	49,0	50,0	50,0

Высота осаждения $H = 0,12$ м, вязкость среды $10\text{--}3$ Па · с, плотность частиц дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $\rho_0 = 10^3$ кг/м³.

Решение: Для решения задачи строим седиментационную кривую $m = f(\tau)$ (рис. 3.5).

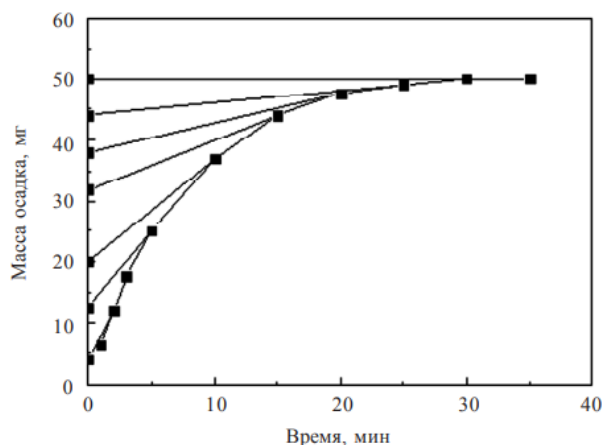


Рис. 3.5. Седиментационная кривая

Обрабатываем седиментационную кривую методом касательных. Определяем по графику массы фракций, считаем радиус частиц по уравнению (3.19) и определяем долю каждой фракции по уравнению (3.22). Заносим все данные в таблицу 3.3.

Сводная таблица для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения

$\tau, \text{с}$	120	300	600	900	1200	1500	2100
$m_i \cdot 10^3, \text{г}$	4	8,5	7,5	12	6	6	6
$Q_i, \%$	8	17	15	24	12	12	12
$r_i \cdot 10^6, \text{м}$	2,7	1,7	1,2	1,0	0,87	0,77	0,65

На основе данных табл. 3.3 строим интегральную (рис. 3.6) кривую распределения. Проводим обработку интегральной кривой для построения дифференциальной кривой распределения (рис. 3.7).

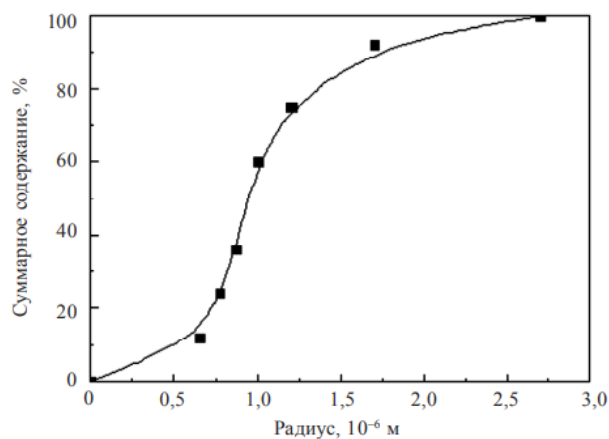


Рис. 3.6. Интегральная кривая распределения

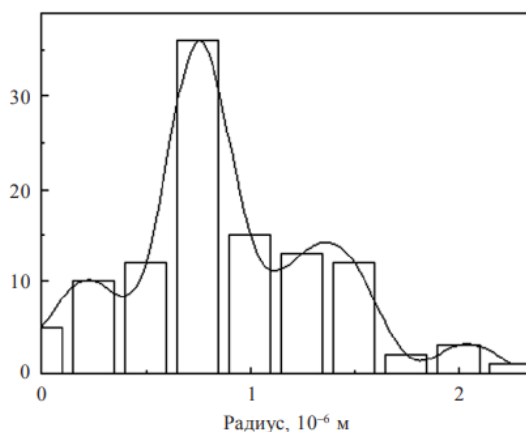


Рис. 3.7. Дифференциальная кривая распределения

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

3.1. Определите радиус частиц гидрозоль золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $h = 8,56$ см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3$ г/см³, плотность воды $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

3.2. Рассчитайте и сравните время оседания частиц в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц $r = 10^{-7}$ м; плотность дисперсионной фазы $\rho = 3 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с; высота оседания $H = 0,1$ м; центробежное ускорение $\omega^2 h = 200g$.

3.3. Рассчитайте радиус частиц золя AgCl в воде, если время их оседания в центрифуге составило 10 мин при следующих условиях: исходный уровень $h_1 = 0,09$ м; конечный уровень $h_2 = 0,14$ м; плотность дисперсной фазы $\rho = 5,6 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; частота вращения центрифуги $n = 1000$ об/мин; вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

3.4. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля SiO_2 уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц: а) $0,2 \text{ нм}^{-1}$; б) $0,1 \text{ нм}^{-1}$; в) $0,01 \text{ нм}^{-1}$. Плотность SiO_2 $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , температура 298 К .

3.5. Для гидрозоля Al_2O_3 рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в 2,7 раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля: а) 109 м^{-1} ; б) $0,5 \cdot 109 \text{ м}^{-1}$; в) 108 м^{-1} . Плотность Al_2O_3 4 г/см^3 , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , температура 293 К .

3.6. Частицы бентонита дисперсностью $D = 0,8 \text{ мкм}^{-1}$ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ_1 на расстояние $h = 0,1 \text{ м}$, если плотность бентонита $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$, плотность среды $\rho_0 = 1,1 \text{ г/см}^3$, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Во сколько раз быстрее осядут частицы на то же расстояние в центробежном поле, если начальное расстояние от оси вращения $h_0 = 0,15 \text{ м}$, а скорость вращения центрифуги $n = 600 \text{ об/с}$?

3.7. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте $H = 8,56 \text{ см}$ концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$.

3.8. Рассчитайте, за какое время сферические частицы Al_2O_3 , распределенные в среде с вязкостью $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, оседают на высоту 1 см , если удельная поверхность частиц составляет: а) 104 м^{-1} ; б) 105 м^{-1} ; в) 106 м^{-1} . Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды равны соответственно 4 и 1 г/см^3 .

3.9. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на высоту $0,226 \text{ м}$ за 1350 с (предполагая, что частицы имеют сферическую форму). Плотность сульфата бария и воды соответственно 4,5 и 1 г/см^3 , вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

3.10. Граница между гидрозодем золота и дисперсионной средой в центробежном поле ультрацентрифуги через 1 ч после начала опыта находилась на расстоянии $3,70 \text{ см}$ от оси вращения, а через $1,5 \text{ ч}$ – на расстоянии $3,78 \text{ см}$.

Определите размер и удельную поверхность (в расчете на единицу массы) сферических частиц гидрозоля, если скорость вращения ротора центрифуги 8700 об/мин, плотность золота 19,3 г/см³, плотность воды 1 г/см³, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3}$ Па · с

Практическое занятие 12. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем

Склонность частиц дисперсной фазы к седиментации позволяет определить

$$u_{\text{сед}} = \frac{mg}{6\pi\eta r} \frac{\rho - \rho_0}{\rho}.$$

размеры частиц. Из уравнения после подстановки массы одной частицы сферической формы в виде $m = \rho V = \rho \frac{4}{3}\pi r^3$ получим выражение для расчета радиуса частицы по скорости ее осаждения:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)t}}, \quad (1)$$

где H – высота, с которой оседают частицы, t – время оседания.

На практике дисперсную систему, содержащую частицы с различными размерами, характеризуют распределением частиц по размерам, а также фракционным составом (содержание дисперсной фазы в заданных интервалах радиусов частиц). Эти характеристики получают, анализируя кинетические кривые осаждения (кривые седиментации), обычно представляющие собой зависимости массы осевшего вещества от времени осаждения.

В монодисперсных системах при постоянной скорости осаждения масса седиментационного осадка увеличивается прямо пропорционально времени оседания. На рис. 1 этому соответствуют прямые линии ОА или ОВ, причем в первом случае частицы имеют больший радиус, так как скорость их осаждения, соответствующая угловому коэффициенту линейной зависимости, больше, чем во втором.

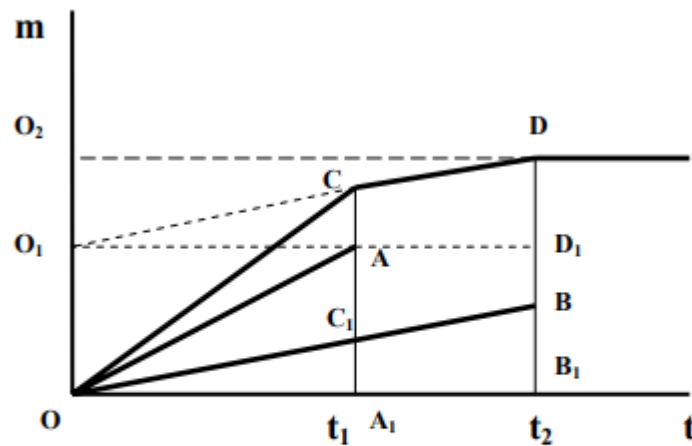


Рис.1. Зависимость массы седиментационного осадка от времени осаждения для бидисперсной системы

К моментам времени t_1 и t_2 осядут все частицы. В суспензии, состоящей из двух фракций, будет происходить одновременное оседание крупных и мелких частиц, общее увеличение массы осадка будет происходить по линейной зависимости ОС, полученной путем сложения ординат прямых ОА и ОВ ($AC = A_1C_1$). Далее увеличение массы осадка происходит за счет оседания мелких частиц – отрезок CD (линия CD параллельна ОВ и $B_1B = D_1D$). В результате изменение массы описывается ломаной линией OCD

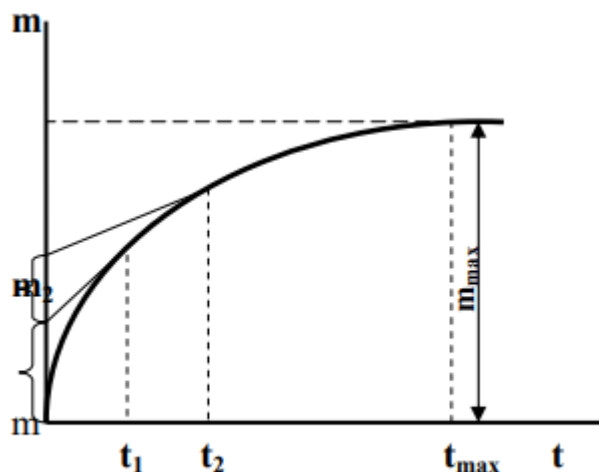


Рис.2. Седиментационная кривая

Если суспензия содержит три фракции частиц, то седиментационная зависимость будет состоять из трех прямолинейных отрезков. При увеличении числа фракций увеличивается число отрезков, и для реальной полидисперсной системы седиментационная зависимость имеет вид плавной кривой (рис.2). Из рис. 1 видно, что отрезок ординаты OO_1 равен массе более крупных частиц, а

O_1O_2 – массе частиц мелких размеров ($OO_1=A_1A$; $O_1O_2=D_1D=B_1B$). Если в некоторых точках на седиментационной кривой (рис.2), соответствующих различным временам оседания ($t_1, t_2, \dots, t_{\max}$), провести касательные, то они отсекут на оси ординат отрезки, равные массе частиц оседающих за соответствующие промежутки времени: m_1 – за время t_1 ; m_2 – за время $t_2, \dots, m_{\max}$ (максимальная масса осадка) – за время $t_{\max}$. Очевидно, что к каждому данному моменту времени t_i полностью оседают частицы с радиусом, равным или большим того, который может быть вычислен по уравнению (1), и частично те, радиус которых меньше. Масса частиц m_i , найденная по отрезку ординаты, отсекаемому касательной, дает массу седиментационного осадка, содержащего частицы с $r \geq r_i$, где r_i – радиус, рассчитанный по уравнению (1). Значение $t_{\max}$, соответствующее концу оседания частиц, находят в точке, где горизонтальная прямая отрывается от криволинейного участка седиментационной кривой. По этой величине рассчитывают радиус самых мелких частиц ($r_{\min}$). Размер самых крупных частиц $r_{\max}$ с достаточной точностью определяют, проводя касательную к седиментационной кривой из начала координат. Точка, где касательная расходится с кривой, соответствует времени, по которому можно вычислить максимальный радиус. Для построения интегральной кривой распределения частиц по радиусам рассчитывают содержание отдельных фракций в процентах по уравнению:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} \cdot 100 \quad (25)$$

где m_i – масса частиц данной фракции. Очевидно, $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 100\%$. При построении интегральной кривой (рис.3) на оси абсцисс откладывают значения эквивалентных радиусов, начиная с радиусов самых мелких частиц, а на оси ординат – нарастающее суммарное содержание всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно.

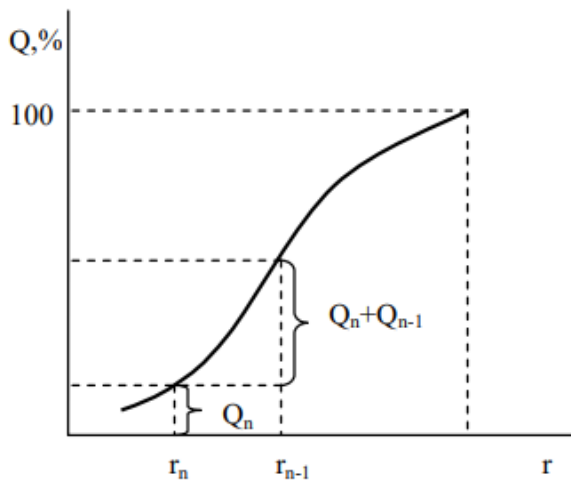


Рис.3. Интегральная кривая распределения

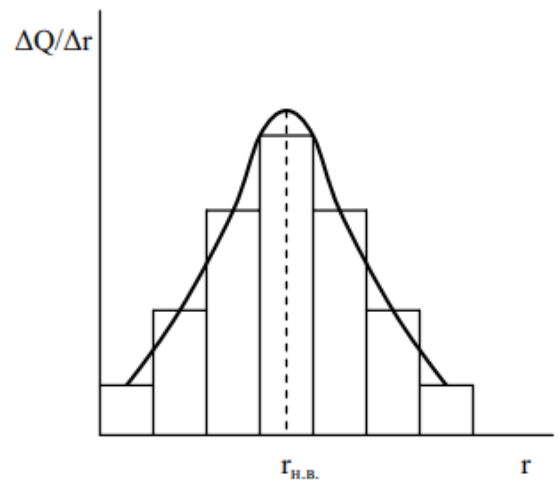


Рис.4. Дифференциальная кривая распределения

Например, содержание частиц самой мелкой фракции (меньше радиуса r_n) составляет Q_n ; для частиц следующей, более крупной фракции (радиусы частиц от r_n до r_{n-1}) суммарное содержание равно $Q_n + Q_{n-1}$ и т.д. Таким образом, последняя суммарная величина Q , соответствующая фракции от r_n до $r_{\max}$, составит 100%. Эквивалентный радиус, соответствующий наиболее вероятному в данной системе ($r_{н.в.}$), находят из дифференциальной кривой распределения, которую рассчитывают путем дифференцирования интегральной зависимости. На рис. 4 изображена дифференциальная кривая распределения, которая может быть получена путем разбиения интервала радиусов интегральной зависимости на равные промежутки Δr и нахождения значений разностей соответствующих ординат ΔQ . Откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r , а на оси ординат - отношение $\Delta Q / \Delta r$, строят прямоугольники. В полученной гистограмме площадь каждого прямоугольника представляет собой содержание фракции осадка в пределах выбранного интервала радиусов. Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают искомую зависимость. Если частица имеет наноразмеры, то скорость ее осаждения в гравитационном поле очень мала. Так, например, если частица, имеющая радиус 10 мкм, оседает на расстояние 1 см в воде за 28 секунд, то с радиусом 10 нм данное расстояние она должна проходить за один год. Осаждению таких мелких частиц мешают перепады температур, малейшая вибрация и, наконец, тепловое движение молекул дисперсионной среды. Для осуществления седиментации наноразмерных частиц шведскому ученому Сведбергу удалось сконструировать

центрифугу с частотой вращения ротора в несколько десятков тысяч оборотов в секунду. Под действием центробежной силы при постоянной угловой скорости вращения (ω) частица движется, удаляясь от центра вращения.

Для оценки скорости осаждения частиц с известным радиусом r в центробежном поле можно в первом приближении воспользоваться уравнением (11), подставив в него вместо ускорения свободного падения величину центробежного ускорения $\omega^2 x$. Однако для расчета размеров частиц по опытным данным необходимо учитывать, что частицы, удаляясь от центра вращения, движутся с переменной все возрастающей скоростью, описываемой уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{m\omega^2 x (\rho - \rho_0)}{6\pi \eta r \rho} \quad (26)$$

где x – расстояние от оси ротора до частицы; $\omega = 2\pi n$, где n – число оборотов центрифуги в единицу времени. Выразив массу частицы через радиус, разделив переменные в уравнении (26) и проведя интегрирование в пределах промежутка времени от 0 до t , которому соответствует оседание частицы с уровня x_1 до уровня x_2 , получим:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2 \omega^2 (\rho - \rho_0)t}{9\eta} \quad (27)$$

Откуда получаем уравнение Тальбо-Сведберга для расчета радиуса частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 t}} \quad (28)$$

Очевидно, для конкретных условий опыта

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)\omega^2}} = K, \\ r = K \sqrt{\frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{t}}. \quad (29)$$

Вышеприведенные уравнения справедливы для сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоростью. Если форма частиц отличается от сферической, то радиус, рассчитываемый из уравнения (28), называется эквивалентным. Расстояние между оседающими частицами должно быть велико, чтобы не было взаимодействия между ними, поэтому массовая концентрация частиц не должна превышать 1 %. Определяя экспериментально

массу седиментационного осадка в центробежном поле, полученную через определенные промежутки времени, можно построить седиментационную кривую, рассчитать радиусы частиц и обычным путем построить кривые распределения.

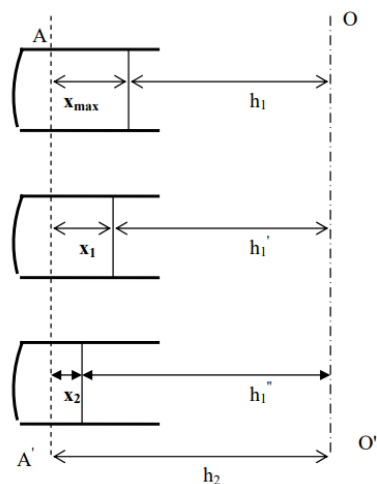


Рис. 5. К расчету распределения частиц в центробежном поле (OO' – ось центрифуги; AA' – плоскость наблюдения)

Чтобы избежать трудностей при введении поправок на время разгона и остановки центрифуги, рекомендуют другую методику эксперимента: помещают разные объемы суспензии в пробирки для центрифугирования (рис.5), то есть изменяют высоту столба суспензии ($x_{\max}$, x_1 и т.д.) и, следовательно, изменяют h_1 (h_1 , h_1' , и т.д.) при постоянном значении h_2 . Центрифугирование ведут в течение одинакового времени, необходимого для почти полного оседания частиц с наименьшей высоты. Рассчитывают радиусы частиц по уравнениям (29) для выбранного постоянного времени центрифугирования. Затем определяют время оседания этих частиц с максимальной высоты $x_{\max}$:

$$t^* = \frac{K^2}{r^2} \ln \frac{x_{\max} + h_1}{h_1} \quad (30)$$

Экспериментально найденные массы выпавшего осадка в пробирках центрифуги ($m_{\max}$, m_1 , m_2 и т.д.) приводят путем пересчета к максимальной высоте столба суспензии, определяя «приведенные» массы осадка (M) следующим образом: если масса осадка, выпавшего за время t с высоты x_1 , равна m_1 , то с высоты $x_{\max}$ за то же самое время выпадает $M_1 = (x_{\max}/x_1) m_1$ и так далее. Содержание фракций седиментационного осадка находят по уравнению, %: $Q_i =$

$(M_i/M_{\max}) 100$, где $M_{\max}$ – максимальная масса, полученная в результате полного оседания.

Практическое занятие 14. Устойчивость нанодисперсных систем

Размеры частиц, которые могут образовывать кинетически устойчивые дисперсные системы разнятся от 1 нм до нескольких мкм. Если частицы агрегируются, то возникают агрегаты, если частицы жидкие, то они могут коалесцировать и образовывать микрокапли. Все эти эффекты понижают устойчивость системы. Возникает вопрос: как устойчивость повысить? Существуют два механизма увеличения устойчивости системы: электростатический и стерический. Стерический тип реализуется, когда частицы создают некоторую оболочку, а электростатические реализуются за счет отталкивания между частицами. Все эти эффекты хорошо разобраны в теории ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербег).

Согласно теории устойчивости гидрофобных коллоидов ДЛФО, между частицами, имеющими двойной электрический слой действуют силы притяжения и силы отталкивания. Отметим, что данная теория относится только к гидрофобным системам. Потенциал взаимодействия между частицами, будет складываться из потенциала притяжения (потенциал Ван-дер-Ваальса) и потенциала отталкивания (электростатические силы): $V_T = V_A + V_R$. При сложении данных двух потенциалов, получаем сложный потенциал, с двумя минимумами

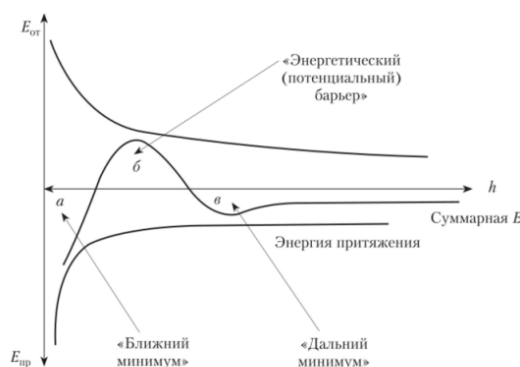


Рис. 47. График зависимости потенциальной энергии по теории ДЛФО

Устойчивость дисперсных систем можно разделить на седиментационную (кинетическую) и агрегативную. Кинетическая устойчивость – способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения и противостоять действию силы тяжести. К факторам кинетической устойчивости относятся: броуновское движение, степень дисперсности, вязкость дисперсной среды, разность плотностей фазы и среды. Агрегативная устойчивость – это устойчивость системы к укрупнению частиц. Для лиофобных дисперсных систем характерен большой избыток свободной энергии, связанный с поверхностной энергией $F = \sigma S$. Чем выше дисперсность (выше S), тем больше энергия системы и тем больше степени она удалена от состояния равновесия. Поэтому в дисперсных системах самопроизвольно протекают процессы, приводящие к уменьшению свободной поверхностной энергии, т.е. $\Delta F_s < 0$. Будучи термодинамически неустойчивыми, лиофобные дисперсные системы могут достаточно долго сохранять без изменения исходную дисперсность, т.е. оставаться агрегативно устойчивыми. К основным факторам стабилизации относятся:

- 1) электростатическое отталкивание диффузных частей двойных электрических слоев (ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления);
- 2) «лиофилизация» поверхности за счет адсорбции ПАВ – образование на поверхности гидрофильных частиц структурированных слоев воды с измененными свойствами по сравнению с объемной жидкостью – повышенной вязкостью (структурная составляющая расклинивающего давления);
- 3) структурно-механический барьер (по Ребиндеру).

К процессам, приводящим к потере агрегативной устойчивости, относятся коагуляция (слипание), коалесценция (сливание), и изотермическая перегонка (крупные капли поглощают мелкие капли)

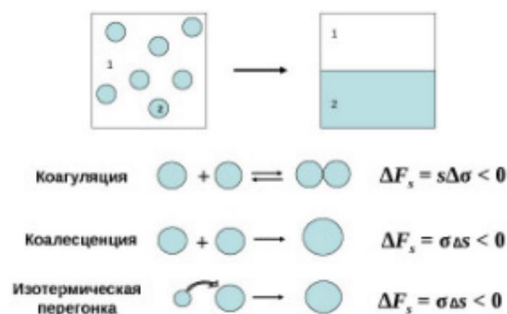


Рис. 48. Процессы, приводящие к потере агрегативной устойчивости

В процессе теплового движения коллоидные частицы постоянно сталкиваются друг с другом. Их дальнейшее состояние – останутся ли они в сцепленном состоянии, т.е. произойдет ли коагуляция, или они разойдутся, и система сохранит свою агрегативную устойчивость, будет зависеть в основном от свойств тонких пленок в зазоре между частицами. Рассмотрим два случая взаимодействия тонких пленок площадью единица. В первом случае, если они находятся на расстоянии $h > 2\delta$, то $F = 2\sigma$, а если они находятся ближе, то уже необходимо учитывать взаимодействие тонких пленок на поверхности, и $F = 2\sigma + \Delta F(h)$, где $\Delta F(h)$.

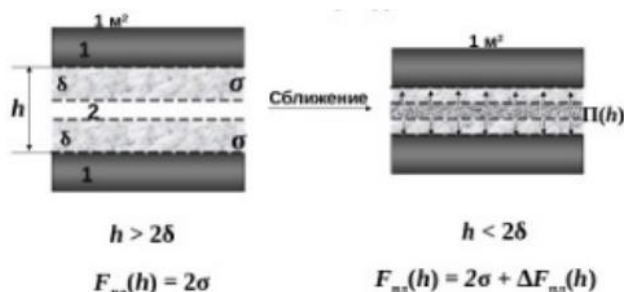


Рис. 49. взаимодействие двух пластин

Расклинивающее давление $\Pi(h)$ – это избыточное давление, которое необходимо приложить к ограничивающим пленку поверхностям, чтобы толщина пленки h оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе. При действии только молекулярных сил, происходит самопроизвольное сближение поверхностей пластин и утоньшение пленки. Чтобы в равновесном процессе уменьшить толщину прослойки на величину dh , необходимо совершить работу $\Pi(h)dh$. Запишем двухмерное (расклинивающее давление) как $\Pi(h) = -d\Delta F/dh$. Для двух сферических частиц радиусом r их полная энергия и сила молекулярного притяжения могут быть записаны как $U_k = -A * r/12h$ и $F = -A * r/12h^2$, характеризующие энергию и силу сцепления

частиц в контакте Uk и Fk . Расклинивающее давление может быть как положительным, т.е. препятствовать утоньшению пленки и сближению пластин, так и отрицательным – способствовать утонению пленки и сближению пластин. Составляющие силы расклинивающего давления:

Молекулярная составляющая расклинивающего давления – обусловлена молекулярным притяжением.

Электростатическая составляющая расклинивающего давления – связана с электростатическим отталкиванием диффузных слоев ионов, окружающих частицы дисперсной фазы.

Структурная составляющая расклинивающего давления – связана с образованием на гидрофильных поверхностях структурированных слоев воды.

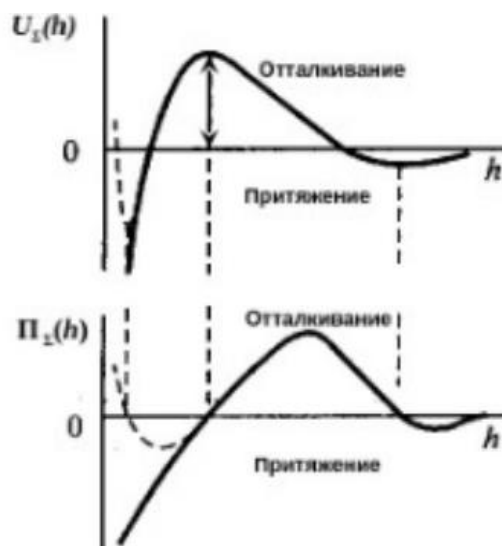


Рис. 50. График зависимости расклинивающего давления от расстояния между пластинами

Наиболее сильным фактором стабилизации, согласно Ребиндеру, является структурномеханический барьер. Он создается при адсорбции молекул ПАВ, как правило, высокомолекулярных, которые способны к образованию структурированного слоя на межфазной границе. Между сближаемыми пластинами действуют силы притяжения, связанные с проявлением дальнедействующих дисперсионных взаимодействий. Энергия притяжения двух незаряженных молекул определяется как

$$u_{11} = -aL/h^6,$$

где aL – постоянная Лондона, зависящая от поляризуемости и энергии взаимного возбуждения молекул. Дисперсионные взаимодействия суммируются по объемам взаимодействующих фаз

$$U_{mol} = -A_{11}/12\pi h^2$$

где, A_{11} - константа Гамакера, прямо пропорциональная константе Лондона. При взаимодействии пластин в конденсированной среде 2, вместо константы A_{11} используется сложная константа Гамакера A^* , учитывающая взаимодействие молекул фазы 1 и фазы 2.

$$A^* = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$$

Соответственно, энергия притяжения двух объемов фазы 1 в среде 2, выразится как

$$U_{mol} = -A^*/12\pi h^2.$$

Практическое занятие 15. Устойчивость нанодисперсных систем

Расчет энергии молекулярного (дисперсионного) взаимодействия двух частиц сначала тоже проведем в пренебрежении кривизной поверхности, то есть опять рассмотрим взаимодействие двух полубесконечных пластин

$$U = -\frac{\pi C n}{6x^3}$$

$$dU = -\frac{\pi C n}{6s(x+h)^3} dN = -\frac{\pi C n}{6s(x+h)^3} n s dx = -\frac{\pi C n^2}{6(x+h)^3} dx$$

где C - константа для данной пары пластин, S - площадь поверхности пластины, n - число атомов в единице объема пластины. Проинтегрировав, получаем:

$$U(h) = -\frac{\pi C n^2}{6} \int_0^\infty \frac{dx}{(h+x)^3} = -\frac{\pi C n^2}{12h^2}$$

$$U(h) = -\frac{A_1}{12h^2}, A_1 = \pi C n^2$$

где A_1 - так называемая "простая" константа Гамакера, которая и определяет величину энергии притяжения. Поскольку при выводе уравнения не было учтено наличие прослойки дисперсионной среды в зазоре между поверхностями

пластин результат получается приближенным. В общем случае, нужно учесть межмолекулярные взаимодействия, как в дисперсионной среде, так и между пластинами и дисперсионной средой. Этот учет приводит к появлению в уравнении сложной константы Гамакера

$$U = - A^*/12\pi h^2$$

которую в первом приближении можно представить как комбинацию трех простых констант Гамакера (при взаимодействии двух одинаковых пластин)

$A^* = A_1 + A_0 - 2A_{01}$ где A_1 - характеризует молекулярное взаимодействия молекулярное взаимодействие самих пластин, A_0 - зависит от молекулярного взаимодействия внутри дисперсионной среды (при сближении пластин дисперсионная среда вытесняется из прослойки), A_{01} - характеризует молекулярное взаимодействие пластины со средой.

Чем сильнее молекулярное взаимодействие (адгезия) между дисперсной фазой и дисперсионной средой, тем меньше сложная константа Гамакера. Кроме того, хорошая адгезия между дисперсной фазой и дисперсионной средой ведет к снижению межфазного натяжения. И то, и другое способствует повышению агрегативной устойчивой системы. Уравнение для расчета энергии притяжения двух сферических частиц

$$U_m(h) = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} \int_h^\infty U(h)_{от} dh = -\frac{\pi r}{12\pi} \int_h^\infty \frac{A^*}{h^2} dh$$

После интегрирования получаем уравнение для расчета. На практике для расчета энергии молекулярного притяжения двух сферических частиц довольно широко используют более общее уравнение:

$$U_m(h) = -\frac{A^*}{6} \left[\frac{2r^2}{h^2 + 4rh} + \frac{2r^2}{h^2 + 4rh + 4r^2} + \ln\left(\frac{h^2 + 4rh}{h^2 + 4rh + 4r^2}\right) \right]$$

Учет электромагнитного запаздывания приводит к следующему уравнению для энергии притяжения плоских частиц: $U_{пр} = - a^*/30\pi h^3$.

Расчет молекулярных взаимодействий предлагает полную аддитивность дисперсионных сил, то есть взаимодействие каждого атома (молекулы) одной частицы с каждым атомом (молекулой) другой частицы является независимым от других взаимодействий могут быть просуммированы. Но такой

микроскопический подход может быть использован только в первом приближении.

Практическое занятие 15. Типы стабилизаторов нанодисперсных систем

Большинство нанодисперсных систем обладает избытком поверхностной энергии, и поэтому в них самопроизвольно идут процессы укрупнение частиц, - происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. Чтобы обеспечить их агрегативную устойчивость, применяют стабилизаторы, способствующие увеличению межфазного взаимодействия. В качестве таких стабилизаторов широко применяют ПАВ и ВМС, лиофилизирующие дисперсные системы. Молекулы ПАВ и ВМС, адсорбируясь на поверхности частиц, способствуют уменьшению поверхностного натяжения и образованию сольватного слоя. При стабилизации поверхность частиц приобретает свойства вещества – стабилизатора. Формирование пленки из ВМС происходит значительно медленнее, чем из ПАВ. Очевидно, для такой стабилизации дисперсных систем, как и при стабилизации ионогенными стабилизаторами, необходимо определенное ориентирование молекул ПАВ и ВМС на межфазных поверхностях.

Стабилизация существенно зависит как от силы закрепления молекул стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы, так и от степени ее заполнения. Увеличение того и другого параметра повышает устойчивость системы. Избыток стабилизатора может привести к формированию второго слоя молекул стабилизатора, ориентированного противоположным образом, что будет снижать устойчивость системы. При слабом закреплении стабилизатора возможна большая подвижность его молекул. При сближении частиц, если время их контакта соизмеримо со временем нахождения молекул стабилизатора на поверхности частиц, возможна агрегация, причем молекулы ПАВ могут даже способствовать агрегации, переходя на внешнюю поверхность агрегата. Молекулы ВМС, как правило, очень сильно закрепляются на поверхности частиц и при достаточном заполнении поверхности ВМС являются надежными стабилизаторами. При недостаточном количестве введенного стабилизатора

устойчивость дисперсной системы может даже снизиться. Отдельные ветви одной макромолекулы могут сорбироваться на разных частицах, что способствует их флокуляции.

Особенно сильным стабилизирующим действием обладают ПАВ и ВМС, которые образуют на поверхности частиц двухмерную пленку, обладающую повышенными структурно-механическими свойствами. К таким поверхностно-активным веществам относятся длинноцепочечные ПАВ, большинство высокомолекулярных соединений, особенно полиэлектролиты (полимеры винилового ряда желатин, казеин и др.). Концентрируясь в поверхностном слое частицы, они могут образовать гелеобразную пленку. Одновременно снижение поверхностного натяжения до минимума приводит к тому, что структурно-механический фактор становится универсальным при стабилизации большинства дисперсных систем. При недостаточном снижении межфазного натяжения структурно-механический барьер не предохраняет систему от коагуляции. Частицы слипаются через их поверхностные слои.

Структурно-механический фактор оценивается с помощью реологических параметров межфазных адсорбционных слоев, которые имеют свойства твердообразного тела. Такие слои обладают механической прочностью, упругими свойствами и при сближении частиц мешают их слипанию или слиянию. Высокие прочностные характеристики поверхностных слоев приобретают благодаря переплетению цепей ВМС и длинноцепочечных ПАВ, а иногда и в результате процессов полимеризации и поликонденсации. Представление о структурно-механическом факторе стабилизации было введено П.А. Ребиндером. Он показал, что этот фактор имеет кинетический характер. Часто после разрушения пленка самопроизвольно не восстанавливается, так как не находится в равновесии со средой. В качестве примера веществ-стабилизаторов, образующих на поверхности частиц гелеобразные пленки, можно привести желатин и некоторые другие белки, мыла, водорастворимые эфиры целлюлозы, смолы.

Стабилизацию лифобных дисперсных систем с помощью лиофильных коллоидов (в первую очередь, ВМС) называют защитным действием стабилизаторов (коллоидной защитой). Зигмонди предложил количественно

оценивать защитное действие стабилизатора в «золотых силах». «Золотым числом» называется минимальная масса стабилизатора (в миллиграммах), которая предотвращает коагуляцию 10 мл золя золота (изменение окраски от красной до синей) при давлении 1 мл 10% -ного раствора хлорида натрия. Таким образом, чем больше «золотое число», тем меньше защитное действие стабилизатора. Например, желатин имеет очень малое «золотое число» (0,01), что свидетельствует о ее сильном защитном действии. Несколько больше «золотое число» у гуммиарабика (0,5), еще у картофельного крахмала. Иногда за стандарт выбирают вместо золя золота золи серебра («серебряное число»), конго рубинового («рубиновое число») и др.

Практическое занятие 16. Нанокристаллические системы

Пены.

Пенами называются грубые высоко концентрированные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза — газ, а дисперсионная среда — жидкость.

Пузырьки газа в пенах имеют большие размеры, форму многогранников и отделены друг от друга очень тонкими прослойками дисперсионной среды.

Пены характеризуются следующими показателями:

пенистостью, т. е. отношением объема пены к объему жидкости в виде пленок; дисперсностью (средним размером пузырьков и средней толщиной жидкостных пленок);

устойчивостью (определяется временем существования пен).

Мера устойчивости определяется временем ее жизни, т. е. от момента образования до самопроизвольного разрушения.

Для получения пен применяют обычно диспергационные методы: интенсивное встряхивание или перемешивание жидкости, продавливание (барботирование) газа

разрыхлителей - примеры конденсационного метода получения пен устойчивую пену можно получить только с использованием стабилизатора пенообразователя. Чистые жидкости не обладают способностью образовывать

устойчивую пену. Наличие пены всегда свидетельствует о присутствии в жидкости посторонних веществ (загрязнений).

Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя, его концентрации и температуры. Пенообразователями могут быть поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют достаточно длинную углеводородную цепь. К типичным пенообразователям водных пен относятся спирты, мыла, белки, сапонин (экстрагируемое из растений соединение, обладающее поверхностно-активными свойствами), Низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, уменьшая поверхностное натяжение, облегчают образование пены, но не придают ей стабильности, и она быстро разрушается. Пенообразующие вещества с длинной молекулярной цепью, адсорбируясь на границе вода — воздух, формируют высоковязкую структурированную пленку, препятствующую истечению жидкости из прослоек дисперсионной среды. В этом случае толщина слоя жидкости, между пузырьками воздуха уменьшается медленно и пена может существовать длительное время.

С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, так как при этом снижается адсорбция пенообразователя на границе фаз и уменьшается вязкость жидкости.

Пены и пенообразование имеют важное практическое значение. Действие мыла и других моющих средств при удалении загрязнений с любой поверхности связано с пенообразованием. Очень важная область использования пен — тушение пожаров. Противопожарная пена обычно содержит в виде дисперсной фазы диоксид углерода, такая пена имеет невысокую плотность, что позволяет применять ее для тушения горящих органических жидкостей. При тушении она покрывает поверхность и препятствует доступ к ней воздуха.

Пенообразные системы очень распространены в пищевой промышленности. Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий, имеют структуру пены, и это определяет не только их вкусовые свойства, но и пищевую ценность. Для приготовления вспененных кондитерских изделий (пастила, зефир, суфле) в качестве пенообразователя применяют белок, иногда экстракт чая, метилцеллюлозу.

Для повышения стойкости пищевых пен в них вводят стабилизаторы — вещества, повышающие вязкость дисперсионной среды (агар, агароид, крахмал). Увеличение вязкости жидкости в пленках пены уменьшает скорость ее «стекания» и соответственно повышает стойкость пены.

В сточных водах различных промышленных предприятий обычно содержатся поверхностно-активные вещества. Для очистки таких вод используют специальные установки, в которых вода, падая с высоты, образует пену. Пузырьки пены захватывают нефть, масла и другие загрязняющие воду вещества и выносят их на поверхность. Пену вместе с загрязняющими веществами уже легко удалить с поверхности.

Вместе с тем в ряде производств образование пены нежелательно. Она мешает перемешиванию и выпариванию жидкостей. Особенно вредны пены, образующиеся в сточных водах, которые содержат пенообразователи. Эти пены покрывают слоем поверхность водоемов и, прекращая доступ кислорода в воду, вызывают гибель всех живых организмов. Пену можно разрушить введением в нее веществ, которые, обладая высокой поверхностной активностью, сами не дают стойкой пены. Они вытесняют пенообразователь с границы раздела фаз, разрушая тем самым структурированную пленку. Такие вещества получили название пеногасителей. Обычно ими являются спирты (пентиловый, октиловый), жирные кислоты, сложные эфиры. Пены можно разрушить и механическим путем.

Порошки

При дроблении и измельчении твердых тел получают дисперсные системы, которые принято называть порошками. Порошки — это грубодисперсные системы, частицы которых имеют большие размеры и видны визуально.

Многие вещества и материалы, применяемые в промышленности, в сельском хозяйстве, медицине, а также многие пищевые продукты приготавливаются в виде порошков. Например, строительные материалы (цемент, алебастр, мел, известь), сухие краски, пигменты, лекарства, продовольственные товары (мука, крахмал, какао) и т. п.

В порошках дисперсная фаза — твердое вещество, а дисперсионная среда — газ.

Получают их, как, и коллоидные системы, методом конденсации и диспергирования. Например, осажденный мел, зубной порошок получается, по реакции:



Метод диспергирования основан на дроблении исходного сырья на различных мельницах. Например, порошки получают, сжигая металлы. Так, окись цинка (цинковые белила) получают, окисляя пары цинка, воздухом при 300 °С. Различные виды сажи получают сжиганием газообразных или жидких углеводородов при недостатке кислорода.

Важной характеристикой порошков является их дисперсность, и поэтому существует много методов определения размера частиц порошков. Наиболее распространен ситовой анализ, при котором порошок просеивают через набор сит с отверстиями различных размеров.

Характерной особенностью порошков является их свойство переходить в псевдооживленное состояние. Если порошок поместить в сосуде с пористым дном, то, пропуская через него снизу воздух с постепенно увеличивающейся скоростью, можно изменить свойства порошка. При малых скоростях воздух проходит через порошок, не изменяя его объема. При достижении определенной скорости воздуха слой порошка равномерно расширяется в результате того, что твердые частицы начинают интенсивно перемещаться относительно друг друга. По мере расширения слоя увеличивается его текучесть, т. е. порошок приближается по этому свойству к жидкости. С увеличением давления воздуха слой порошка становится похожим на кипящую жидкость, отчего и получил название «кипящего слоя». Порошки в псевдооживленном состоянии благодаря текучести легко перемещаются по наклонной плоскости, что используется в промышленных транспортных желобах. Некоторые порошки переходят в текучее состояние при осторожном пересыпании. Однако для ряда порошков пересыпание приводит к образованию крупных, но не очень прочных сферических частиц — гранул. Более прочные гранулы получают при механическом уплотнении предварительно увлажненных порошков или порошков, в которые добавлены склеивающие вещества.

Суспензии, пасты.

Суспензии — дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой.

Примерами суспензий являются глинистые, цементные и известковые растворы, глины, масляные густотертые краски, крахмальное молоко, протертые супы, шоколад при температуре 350 °С представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле, помадные массы кондитерского производства и т. д.

В зависимости от относительного содержания дисперсной фазы суспензии подразделяют на три типа: разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Последние обычно называют пастами.

Суспензии могут быть получены диспергационными и конденсационными способами.

Вследствие больших размеров частиц дисперсной фазы в суспензиях отсутствует броуновское движение. Явления диффузии и осмоса им также не свойственны. Прохождение света не вызывает опалесценции, а проявляется в виде мутности, так как световые луч преломляются и отражаются частицами суспензии, а не рассеиваются. Суспензии седиментационно неустойчивы, их частицы оседают или всплывают в зависимости от плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы. Суспензии одновременно поглощают и отражают свет, в проходящем свете они мутные.

Не обладая седиментационно устойчивостью, суспензии могут быть устойчивы агрегативно, т.е. их частицы сохраняют постоянные размеры. Агрегативная устойчивость суспензий обусловлена тем, что их частицы имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку. Механизм образования двойного электрического слоя преимущественно адсорбционный, т. е. двойной слой формируется благодаря адсорбции на поверхности твердой частицы одного из ионов присутствующего в дисперсионной среде электролита. Значение электрокинетического потенциала суспензии близко к потенциалу золь, и агрегативная устойчивость в этом случае определяется электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц.

Седиментационная устойчивость обычно очень мала вследствие крупных частиц, а для достижения агрегативной устойчивости необходимо выполнение, по крайней мере, одного из двух условий:

1. Смачиваемости поверхности частиц дисперсной фазы дисперсной средой.
2. Наличия стабилизатора.

Добавляемый стабилизатор вводят в виде ионов, заряжающих и стабилизирующих частицы суспензии, или в виде ПАВ, либо в виде защитного высокомолекулярного соединения. Если стабилизатор отсутствует, то частицы смачиваются дисперсной средой и на их поверхности образуется оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты.

Суспензии могут быть агрегативно устойчивы за счет образования сольватной оболочки частиц. В таких суспензиях частицы или сами хорошо смачиваются жидкой дисперсионной средой или свойство смачиваться придают им искусственно. В том и в другом случае на поверхности частиц суспензии образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты.

Примером агрегативно устойчивых суспензий с сольватационным механизмом устойчивости являются суспензии кварца в воде и сажи в бензоле. Кварц хорошо смачивается водой, сажа — бензолом, и эти суспензии сохраняют агрегативную устойчивость без введения третьего компонента стабилизатора. Если размешать порошок сажи в воде, то получается агрегативно неустойчивая система. Частицы сажи водой не смачиваются, поэтому гидратная оболочка на поверхности частиц не образуется и незащищенные частицы легко соединяются друг с другом.

Устойчивость такой суспензии можно придать, вводя в нее третий компонент — поверхностно-активное вещество, растворимое в дисперсионной среде, Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах угля (сажи) своими неполярными группами, сообщают поверхности частиц свойство смачиваться водой, т. е. гидрофилизуют ее. Благодаря этому вокруг частиц образуются гидратные оболочки и тем самым обеспечивается агрегативная устойчивость суспензии.

Устойчивую суспензию какого-либо полярного вещества, например кварца, в неполярной среде (бензоле) можно получить, если добавить в дисперсионную среду растворимое в ней ПАВ (стеариновую или олеиновую кислоту).

Вязкость разбавленных суспензий мало отличается от вязкости дисперсионной среды.

Высококонцентрированные суспензии (пасты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью.

Суспензии — очень распространенные дисперсные системы. К ним относятся глинистые, цементные и известковые «растворы», масляные краски.

Шоколадная масса при температуре несколько выше 35 °C представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле. В высококачественном шоколаде основная часть твердой фазы должна состоять из частиц, размер которых не превышает 25 мкм.

Порошок какао, размешанный в воде, дает также суспензию.

Для придания лучшей устойчивости такой суспензии порошок какао обрабатывают щелочными растворами. В результате омыления жиров, входящих в состав какао-масла, на поверхности частиц какао осаждается небольшое количество солей жирных кислот, растворимых в воде, которые, являясь ПАВ, стабилизируют суспензию в воде.

Суспензия, в основном карбоната кальция, образуется при очистке сока сахарной свеклы (диффузионного сока) путем последовательной обработки его раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и диоксидом углерода.

Помадные массы кондитерского производства представляют собой высококонцентрированные суспензии (пасты), твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой фазой — раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы в воде. В готовой помаде содержание жидкой фазы должно быть 40—45%, твердой 55—60%, размер кристаллов — не больше 20 мкм.

Вязкость разбавленных суспензий мало отличается от вязкости дисперсионной среды. В высококонцентрированных суспензиях (пастах) наблюдается структурирование, т. е. образование из частиц дисперсной фазы некоторой пространственной сетки, в петлях которой находится дисперсная среда.

Внешне это выражается чрезмерно большой вязкостью и переходом при длительном покое в твердое состояние — гелеобразованием.

Список рекомендуемой литературы:

1. Основная литература:

1. Сумм, Б. Д. Коллоидная химия : учебник : для студ. вузов / Б.Д. Сумм. – 4-е изд., пере- раб. – Москва : Академия, 2013. – 238, [1] с. : ил. ; 22. – (Бакалавриат). – Библиогр.: с. 237. – ISBN 978-5-7695-5438-4

2. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия : учебник для бакалавров / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 6-е изд. – Москва : Юрайт, 2012. – 443, [1] с.: ил., табл.; 22 см. – (Ба- калавр). – Гриф: Рек. МО. – Библиогр.: с. 433.

2. Дополнительная литература:

1. Сафонова, Л.П. Физическая химия дисперсных систем/ Л.П. Сафонов, В.В. Королев, В.И.Савельев - Иваново: ИГХТУ, 2007. – с. 40.
2. Егорова, Е.В. Поленов, Ю.В. Поверхностные явления и дисперсные системы /Е.В. Егорова, Ю.В. Поленов. - Иваново: ИГХТУ, 2008. – с. 84.
3. Гельфман, М. Коллоидная химия: [учебник] / М. Гельфман, О. Ковалевич, В. Юстратов.
- 4-е изд., стер. - СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2008. - 336 с.: ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература). - Библиогр.: с. 328.
4. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров : практикум по технологии косметических средств / [В. Е. Ким, А. С. Гродский, А. Ф. Кривощепов [и др.]] ; под ред. В. Е. Кима, А. С. Гродского . - М. : Топ-Книга, 2002. - 144 с.
5. Новый справочник химика и технолога: Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / [Абиев Р. Ш. [и др.]] / [Ред. Симанова С. А.]. - СПб.: Профессионал, 2007. - 838с.

6. Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; Минобразования Рос. Федерации, Моск. гос. технол. акад. - 4-е изд., испр. и доп. - М.: АГАР, 2003. -

320 с. : ил. - Библиогр.: с. 312.

7. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; Минобразования

РФ, МГТИ . - М. : АГАР, 2003. - 320с. - Библиогр.: с. 317.

3. Интернет-ресурсы:

<http://www.chem.msu.ru> - сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета

<http://lib.muctr.ru> - сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева

<http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М.Горького Санкт-Петербургского государственного университета

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Физика поверхностных явлений

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия

**Ставрополь
2026**

Лабораторная работа 1. Классификация дисперсных наноразмерных систем

1. Гидрозо́ль содержит сферические частицы, причем 30% массы приходится на частицы, имеющие радиус 20 нм, а масса остальных – на частицы радиуса 100 нм. Какова удельная поверхность частицы дисперсной фазы?

Решение. Обозначим: r_1 – радиус более крупных частиц, r_2 – радиус более мелких частиц, S_1 – суммарная поверхность крупных частиц, S_2 – суммарная поверхность мелких частиц, V_1 – объем крупных частиц, V_2 – объем мелких частиц. Примем: $V_1 = 0,7 \text{ м}^3$; а $V_2 = 0,3 \text{ м}^3$, т. е. $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$.

Находим числа частиц в объемах V_1 и V_2 :

$$n_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = \frac{0,7}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 (100 \cdot 10^{-9})^3} = 1,67 \cdot 10^{20}$$

$$n_2 = \frac{V_2}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{0,3}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 (50 \cdot 10^{-9})^3} = 5,73 \cdot 10^{20}$$

и их суммарные поверхности:

$$S_1 = 4\pi r_1^2 n_1 = 4 \cdot 3,14 (100 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1,67 \cdot 10^{20} = 20,98 \cdot 10^6 \text{ м}^2,$$

$$S_2 = 4\pi r_2^2 n_2 = 4 \cdot 3,14 (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 5,73 \cdot 10^{20} = 17,99 \cdot 10^6 \text{ м}^2.$$

Удельную поверхность находим как сумму $S_1 + S_2$, так как $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$:

$$S_{уд,V} = 20,98 + 17,99 = 38,97 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

2. Определите коэффициент диффузии красителя конго красного в водном растворе, если при градиенте концентрации $0,5 \text{ кг/м}^4$ за 2 ч через $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ проходит $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ вещества.

Решение. Коэффициент диффузии находим из первого закона Фика:

$$D = \frac{\Delta m}{\Delta t S \text{grad} C} = \frac{4,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 3600 \cdot 25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5} = 5,44 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$$

3. Определите радиус частиц золя иодида серебра, используя следующие данные: коэффициент диффузии равен $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость среды – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температура – 298 К.

Решение. Определяем радиус, исходя из уравнений Эйнштейна и Стокса:

$$D = \frac{k T}{B} = \frac{RT}{N_A B} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \text{ отсюда}$$

$$r = \frac{RT}{6\pi D \eta N_A} = \frac{8,314 \cdot 289}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,82 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,82 \text{ нм}.$$

4. Рассчитайте среднее квадратичное смещение аэрозольной частицы за 15 с по следующим данным: радиус частицы – 10^{-8} м, вязкость среды – $1,9 \cdot 10^{-7}$ Н·с/м², температура – 298 К.

Решение. Используя формулу (7) для среднеквадратичного сдвига, получим:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta r N_A} \tau} = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 298 \cdot 15}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите удельную поверхность следующих частиц: а) куб с длиной реб-ра 1 мкм (10^{-6} м), б) шар с диаметром 1 мкм, в) цилиндр с высотой и диамет-ром основания по 1 мкм.
2. Рассчитайте коэффициент диффузии коллоидного золота при 20°C в воде, если радиус его частиц равен 10^{-9} м, вязкость равна $0,001$ Н·с/м².
3. Определите коэффициент сопротивления при движении частицы кварца в воде, если коэффициент диффузии равен $2,1 \cdot 10^{-12}$ м²/с, температура равна 25°C.
4. Определите коэффициент диффузии частицы золота, если при изучении броуновского движения этой частицы вдоль оси через каждые 2с определялись смещения, которые оказались равными (в мкм): 1, 2, 2, 3, 1, 1, 2, 2, 1, 2, 3, 2, 1, 2, 3.
5. Коэффициент диффузии сферической частицы равен $2,1 \cdot 10^{-11}$ м²/с, а радиус ее равен $1,4 \cdot 10^{-8}$ м. Рассчитайте коэффициент вращательной диффузии.
6. Вычислите гипсометрическую высоту золь золота (плотность золота равна 19300 кг/м³; радиус частиц равен $4 \cdot 10^{-9}$ м) при 25°C.
7. Вычислите величину среднего сдвига коллоидных частиц гидрозоль гидрата окиси железа при 293° за время $\tau = 4$ с, если радиус частиц $r = 10^{-8}$ м, вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м².

8. Найдите отношение величин среднего сдвига частиц с радиусами $r = 2 \cdot 10^{-9}$ м и $r = 2 \cdot 10^{-7}$ м.

9. С какой скоростью будут оседать капли водяного тумана с радиусами частиц $r_1 = 10^{-4}$ м, $r_2 = 10^{-6}$ м? Вязкость воздуха $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м². Величиной плотности воздуха пренебречь.

10. Сравните осмотическое давление золя с частицами радиуса порядка 10^{-8} м с осмотическим давлением молекулярного раствора (радиус молекул имеет порядок 10^{-10} м). Плотность золя равна плотности раствора.

11. Рассчитайте величину осмотического давления золя сернистого мышьяка As_2S_3 концентрации 7 кг/м^3 . Средний радиус частиц 10 нм , плотность золя $2,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $T = 293 \text{ К}$.

12. Ниже приведены результаты изучения равновесного распределения частиц гидрозоля селена по высоте под действием силы тяжести (при 293 К):

h, мкм	50	850	1050	1250
v, число частиц в единице объема	595	271	165	90

Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц селена в воде. Плотность селена примите равной $4,81 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

13. Определите радиус частиц гидрозоля золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте 8,56 см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, плотность воды $1,0 \text{ г/см}^3$.

14. Результаты экспериментов Сведберга по определению среднего сдвига Δ частиц золя платины в разных средах при 293 К следующие:

	$\eta \cdot 10^4$, Па·с	τ , с	Δ , мкм
Ацетон	3,2	1,60	6,2
Вода	10,0	0,65	2,1

Пропиловый спирт 22,6 0,45 1,3

На основании этих данных определите дисперсность частиц золя, а также коэффициенты диффузии частиц в указанных средах.

15. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоля SiO_2 уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц $0,2 \text{ нм}^{-1}$. Плотность SiO_2 $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , температура 298 К .

16. В опытах Вестгрена было получено следующее установившееся под действием силы тяжести распределение частиц гидрозоля золота по высоте:

h , мкм	0	50	100	200	300	400
-----------	---	----	-----	-----	-----	-----

Число частиц в единице объема	1431	1053	779	408	254	148
-------------------------------	------	------	-----	-----	-----	-----

Определите средний размер частиц гидрозоля, если плотность дисперсной фазы равна $19,6 \text{ г/см}^3$, температура 292 К .

17. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоля кремнезема составляет $1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность кремнезема $2,7 \text{ г/см}^3$, вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, температура 293 К . Определите проекцию среднего сдвига частиц золя за время 4 с .

18. По данным Сведберга, коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна $8,94 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

19. Определите частичную концентрацию золя Al_2O_3 , исходя из следующих данных: массовая концентрация $0,3 \text{ г/л}$; коэффициент диффузии сферических частиц золя $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$, плотность Al_2O_3 4 г/см^3 ; вязкость среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, температура 293 К .

20. Для гидрозоля Al_2O_3 рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в $2,7$ раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля 10^9 м^{-1} . Плотность Al_2O_3 4 г/см^3 ; плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , температура 293 К .

21. Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией 2 г/л при 293 К равно 3,74 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, а вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
22. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на высоту 0,226 м за 1350 с (частицы имеют сферическую форму). Плотность сульфата бария и воды соответственно $4,5$ и 1 г/см^3 , вязкость воды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
23. Вычислите концентрацию частиц дыма на высоте 1 м, если на исходном уровне их концентрация была $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Средний радиус частиц 10^{-8} м ; плотность $1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $T=290 \text{ К}$; плотностью воздуха можно пренебречь.
24. Рассчитайте время оседания в воде частиц песка размерами 10^{-5} и 10^{-8} м с высоты 0,1 м. Плотность песка 2 г/см^3 , плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 , вязкость дисперсионной среды при температуре 293 К $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Оцените седиментационную устойчивость дисперсных систем.

Лабораторная работа 2. Поверхностные явления в наносистемах

1. Поток света с длиной волны $\lambda = 528 \text{ нм}$, проходя через эмульсию CCl_4 в воде толщиной слоя $l = 5 \text{ см}$, ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание $C_v = 0,8 \%$, показатель преломления CCl_4 $n_1 = 1,460$, воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бэра. Учесть, что расстояние от рассеиваемой системы до приемника излучения $R = 1 \text{ м}$, а угол между падающим и рассеянным излучением $\theta = 90^\circ$.
- Решение.* Интенсивность света при прохождении через эмульсию уменьшается в соответствии с уравнением Бугера-Ламберта-Бэра, поэтому можно рассчитать коэффициент мутности на основании уравнения (17):

$$\tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I_n}}{\ell} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}$$

Используя уравнение Рэлея в форме (21) с учетом условий задачи ($R=1 \text{ м}$, $\theta = 90^\circ$, $C_v = vV$), получим:

$$\tau = \frac{24 \pi^3 C_v V}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Так как объем сферической частицы рассчитывается по формуле: $V = 4/3 \pi r^3$, то, подставляя его в предыдущее уравнение и выражая радиус капле эмульсии, получим:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32 \pi^4 C_v} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм}.$$

2. При исследовании гидрозоля золота методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 70 частиц. Определите средний радиус частиц золя, считая их форму сферической. Весовая концентрация золя $C = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, плотность $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Находим частичную концентрацию гидрозоля золота: $n/W = v$, где n – число частиц; W – объем.

Затем находим объем одной частицы:

$$V = C/(v \cdot \rho) = (7 \cdot 10^{-6})/(43,75 \cdot 10^{11} \cdot 19,3 \cdot 10^3) = 8,29 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3.$$

Отсюда радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,29 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. С помощью нефелометра сравнивают светорассеяние стандартного и исследуемого гидрозолей мастики равных концентраций. Интенсивности рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя $h_1 = 5 \text{ нм}$ и высоте стандартного золя $h_2 = 21 \text{ нм}$. Средний радиус частиц стандартного золя 120 нм. Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя.

2. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 , форма частиц сферическая.
3. С помощью нефелометра сравнивались мутности двух гидрозолей мастики равных концентраций. Получены следующие экспериментальные данные: мутности определяемого и стандартного золь стали одинаковыми при высоте освещенной части стандартного золя $h_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и исследуемого золя $h_2 = 19,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Средний радиус частиц стандартного золя $r_1 = 120 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Определите радиус частиц r_2 исследуемого золя.
4. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола ($n_1 = 1,501$) в воде и н-пентана ($n_1 = 1,357$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.
5. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410 \text{ нм}$) или красным светом ($\lambda_2 = 630 \text{ нм}$). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, и интенсивности монохроматических пучков света равны.
6. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 53 частицы аэрозоля масляного тумана. Считая форму частиц сферической, определите их средний радиус. Концентрация золя $c = 21 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, плотность $\rho = 0,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
7. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 80 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля $c = 10 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определите среднюю длину ребра частицы ℓ , считая ее форму кубической.

8. При исследовании гидрозоля золота методом точной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 70 частиц. Определите средний радиус частиц золя, приняв их форму сферической. Весовая концентрация золя $c = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, плотность $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
9. Рассчитайте средний радиус частиц гидрозоля латекса полистирола, пользуясь данными, полученными с помощью нефелометра: высота освещенной части стандартного золя $h_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, средний радиус частиц $88 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, высота освещенной части золя латекса $h_2 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Концентрации стандартного и исследуемого золей равны.
10. При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоля серебра в кювете площадью $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ и длиной $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ подсчитано 2 частицы. Рассчитайте среднюю длину ребра частиц, принимая их форму кубической. Концентрация золя $20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, плотность серебра $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
11. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в прошедшем объеме $W = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 100 частиц золя серы. Концентрация золя $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Рассчитайте средний радиус частиц, приняв их форму сферической.

Лабораторная работа 3. Получение и очистка лиофобных нанодисперсных систем

1. По экспериментальным данным адсорбции паров воды при $T = 293 \text{ К}$ постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор по радиусам.

p/p_s	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{адс} \cdot 10^3$, моль/кг	0,5	3,75	5,3	6,2	8,75	10,4	12,5	13,4
$a_{дес} \cdot 10^3$, моль/кг	0,5	3,75	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4

$$V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \quad \sigma = 0,0725 \text{ Дж/м}^2.$$

Решение. Выбираем точки на десорбционной зависимости и вычисляем для каждой из них объем пор, заполненных конденсатом, и максимальный радиус пор.

Примеры расчета:

$$V = a V_m = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}} = \frac{2 \cdot 0,0725 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{1}{0,05}} = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Расчетные данные заносим в таблицу.

$V \cdot 10^9$, м ³ /кг	9	67,5	126	142,2	180	207	234	241,2
$r \cdot 10^{10}$, м	3,58	4,65	6,65	11,68	20,94	47,98	101,9	535

По данным таблицы строим интегральную функцию распределения пор по радиусам (рис.11). Для получения дифференциальной функции распределения разбиваем ось абсцисс на равные отрезки длиной $\Delta r = 2,5 \cdot 10^{-10}$ м в масштабе оси и находим для каждого отрезка функцию $F = (\Delta V / \Delta r)$, где

$\Delta V = (V_k - V_n)$ - разность ординат, соответствующих концу и началу отрезка.

Дифференциальную функцию распределения пор по радиусам строим, относя полученные значения функции F к серединам отрезков оси абсцисс.

Из рис. 12 находим, что наиболее вероятному радиусу пор соответствует значение $6 \cdot 10^{-10}$ м, отвечающее максимуму дифференциальной кривой.

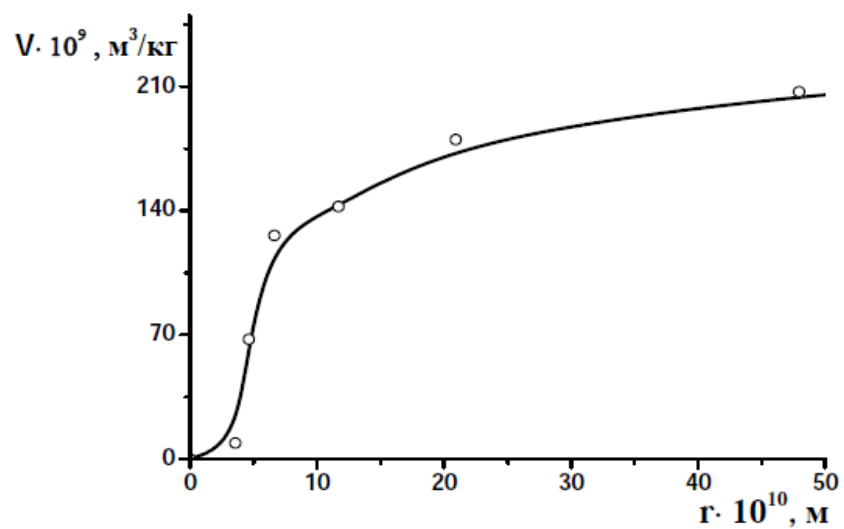


Рис.11. Интегральная функция распределения пор по радиусам

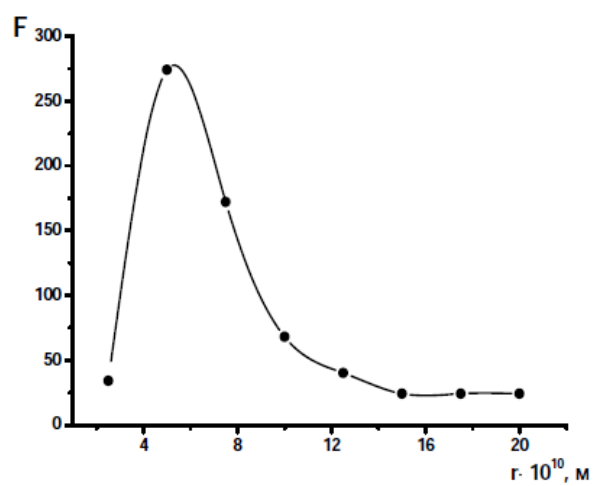


Рис.12. Дифференциальная функция распределения пор по радиусам

2. Вычислить предельный адсорбционный объем активированного угля БАУ по изотерме адсорбции бензола. Молярный объем бензола равен $89 \text{ см}^3/\text{моль}$.

p/p_s	a , моль/кг	p/p_s	a , моль/кг	p/p_s	a , моль/кг
$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,50	$1,63 \cdot 10^{-2}$	2,25	0,327	2,86
$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,39	0,460	3,00
$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,18	$9,47 \cdot 10^{-2}$	2,56	0,657	3,19
$5,60 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,201	2,74	0,847	4,47

Решение. Проверим применимость уравнения (51) к экспериментальным данным. С этой целью вычислим $\ln a$ и $(\ln \frac{p_s}{p})^2$:

$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$	$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$	$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$
183,07	-0,693	16,92	0,811	1,22	1,051
115,71	-0,163	10,77	0,871	0,60	1,099
81,35	0,166	5,57	0,940	0,17	1,160
56,11	0,438	2,55	1,008	0,03	1,498

По полученным данным построим график зависимости $\ln a = f[(\ln p/p_s)^2]$ (рис.13.)

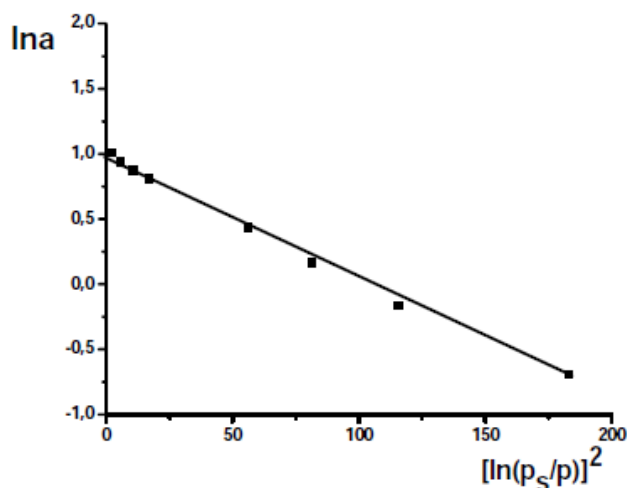


Рис.13. График зависимости $\ln a$ от $[\ln(p_s/p)]^2$ для расчета предельного адсорбционного объема.

По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим $\ln (V_0/V_m) = 1,0$ и

$$V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите параметры уравнения Дубинина-Радускевича по изотерме адсорбции бензола на угле при $T=298 \text{ К}$.

$$V_m = 89 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$$

p/p_s	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$A \cdot 10^3$, моль/кг	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0

Считать уголь микропористым адсорбентом.

2. Используя уравнение Дубинина-Радушкевича, рассчитайте предельный адсорбционный объем сажи по изотерме адсорбции:

p/p_s	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$A \cdot 10^3$, моль/кг	3,7	4,8	7,1	14,1	18,7	21,0

Молярный объем адсорбата $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

3. Используя уравнение Дубинина-Радушкевича, рассчитайте объем пор угля по изотерме адсорбции этана:

p/p_s	0,003	0,004	0,005	0,008
A , моль/кг	2,37	2,53	2,63	2,77

Молярный объем этана $64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

4. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата при $T=293\text{K}$ ($V_m=18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma=72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, моль/кг	0,25	0,5	1,5	8,5	20,0	24,0	26,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, моль/кг	0,25	0,7	1,8	13,0	27,0	28,0	28,5

5. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным конденсации паров гептана при $T=293\text{K}$ ($V_m=147\text{см}^3/\text{моль}$, $\sigma=22,0\cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85
$a_{\text{адс}}\cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,2	10,8	15,1	21,8	27,0
$a_{\text{дес}}\cdot 10^3$,МОЛЬ/КГ	4,8	7,7	12,6	21,0	26,6	27,0

6. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата при $T=293\text{K}$ ($V_m=18\text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma=72,5\cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,12	0,25	0,5	0,74	0,86	1,0
$a_{\text{адс}}\cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$a_{\text{дес}}\cdot 10^3$,МОЛЬ/КГ	1,0	1,7	2,3	2,9	3,8	5,0

7. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата при $T=293\text{K}$ ($V_m=18\text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma=72,5\cdot 10^{-3}\text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,23	0,43	0,5	0,53	0,62	0,74
$a_{\text{адс}}\cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0
$a_{\text{дес}}\cdot 10^3$,МОЛЬ/КГ	0,5	2,7	5,3	7,8	14,5	16,0

Лабораторная работа 4. Оптические свойства нанодисперсных систем

Лабораторная работа 5. Электрические свойства нанодисперсных систем

1. Оцените размеры зародышей критического размера кластеров воды и ртути и определите, какие из них образуются с большей термодинамической вероятностью при температуре 20°C и давлении 5000 Па . Поверхностное натяжение

воды и ртути при заданной температуре равно $72,5 \text{ мДж/м}^2$ и $470,9 \text{ мДж/м}^2$ соответственно; плотность воды и ртути $0,998 \text{ г/см}^3$ и $13,546 \text{ г/см}^3$ соответственно; давление насыщенных паров воды и ртути $2336,8 \text{ Па}$ и $162,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ соответственно.

Решение. Для расчета критических размеров зародышей используем уравнение:

для воды

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_p} = \frac{2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 72,5 \cdot 10^{-3}}{0,998 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{2336,8}} = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ м};$$

ртути

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_p} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 470,9 \cdot 10^{-3}}{13,546 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{162,66 \cdot 10^{-3}}} = 0,552 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Рассчитаем энергию Гиббса образования зародышей критического размера по уравнению (56):

для воды

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_p)^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (18 \cdot 10^{-3})^2 (72,5 \cdot 10^{-3})^3}{(0,998 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{2336,8})^2} = 18,14 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

ртути

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_p)^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (200 \cdot 10^{-3})^2 (470,9 \cdot 10^{-3})^3}{(13,546 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{0,16266})^2} = 18,05 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Сравнивая полученные величины, видим, что энергетические барьеры образования зародышей критического размера ртути и воды сопоставимы. Поэтому вероятности образования зародышей одинаковы при заданных условиях, однако размеры зародышей воды больше, чем ртути.

2. В каком случае работа образования зародышей жидкой фазы из паров воды при температуре 20^0 С больше: на поверхности тефлона или полипропилена, если краевые углы смачивания соответственно равны 115^0 и 92^0 ?

Решение. В соответствии с уравнениями (69) и (65) отношение работ при гетерогенном образовании конденсированной фазы будет равно:

$$\frac{\Delta G_{\text{тефл}}}{\Delta G_{\text{полипроп}}} = \frac{f(\theta_{\text{тефл}})}{f(\theta_{\text{полипроп}})} = \frac{1/4 (1 - \cos \theta_{\text{тефл}})^2 (2 + \cos \theta_{\text{тефл}})}{1/4 (1 - \cos \theta_{\text{полипроп}})^2 (2 + \cos \theta_{\text{полипроп}})} =$$

$$= \frac{0,25 \cdot (1 - \cos 115^\circ)^2 \cdot (2 + \cos 115^\circ)}{0,25 \cdot (1 - \cos 92^\circ)^2 \cdot (2 + \cos 92^\circ)} = \frac{0,25 \cdot (1,423)^2 \cdot 1,577}{0,25 \cdot (1,035)^2 \cdot 1,965} = 1,52.$$

Из расчета следует, что работа образования зародышей жидкой фазы на поверхности тефлона примерно в 1,5 раза больше, чем на поверхности полипропилена.

3. Сравните скорости образования зародышей воды и ртути, используя условия задачи 1.

Решение. Найдем отношение частот образования зародышей воды и ртути на основании уравнения (72). При этом полагаем, что при заданном давлении и температуре концентрации молекул указанных веществ (n_0) одинаковы.

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{S_c(\text{H}_2\text{O}) \sqrt{m_{\text{Hg}}}}{S_c(\text{Hg}) \sqrt{m_{\text{H}_2\text{O}}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{кр}}(\text{Hg}) - \Delta G_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})}{kT}\right).$$

Площади поверхностей критических зародышей определим, полагая, что они имеют сферическую форму:

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{4\pi (1,41 \cdot 10^{-9})^2 \sqrt{200}}{4\pi (0,552 \cdot 10^{-9})^2 \sqrt{18}} \exp\left(\frac{(18,05 - 18,14) \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}\right) = 10^{-9}.$$

Расчет показал, что скорость образования зародышей воды во много раз меньше скорости образования зародышей ртути.

Задачи для самостоятельного решения

1. Постройте и проанализируйте зависимости изменений энергий Гиббса от радиусов зародышей жидкой фазы в процессе кластеризации металлов никеля и меди в парах при температуре 1600°C и давлении 1 мм рт. ст. Плотность жидких металлов равна для никеля 7800 кг/м^3 ; меди - 8030 кг/м^3 . Зависимость давления насыщенных паров металлов от температуры описывается уравнением: $\lg p_s = A - B/T$ (мм рт. ст.), где T – абсолютная температура, коэффициенты A равны 9,55 (для никеля), 8,5 (для меди); B – 20600 (для никеля), 16600 (для меди). Поверхностное натяжение жидких металлов: никеля – 1,7 Н/м; меди – 11,2 Н/м.

2. Известно, что при температуре воздуха в нижнем слое атмосферы Земли, равной 30°C , влажный воздух охлаждается в среднем на $0,44^{\circ}\text{C}$ при подъеме на каждые 100 м высоты. Пользуясь зависимостями поверхностного натяжения воды и ее плотности от температуры, рассчитайте величины работ образования зародышей жидкой фазы критического размера и критические радиусы зародышей на высотах 1 км, 3 км 8 км при степени пересыщения, равной двум. Зависимостями указанных физических величин от атмосферного давления пренебречь.

3. Рассчитайте работы образования зародышей критического размера в расплавах никеля и меди при охлаждении их от температур плавления до температуры 800°C . Температура плавления меди 1083°C , никеля – 1455°C . Удельная теплота плавления меди 2688 кал/моль, никеля – 4200 кал/моль; плотность расплава меди 8030 кг/м^3 , никеля – 7800 кг/м^3 , поверхностное натяжение расплавов меди 11,2 Н/м, никеля – 1,7 Н/м.

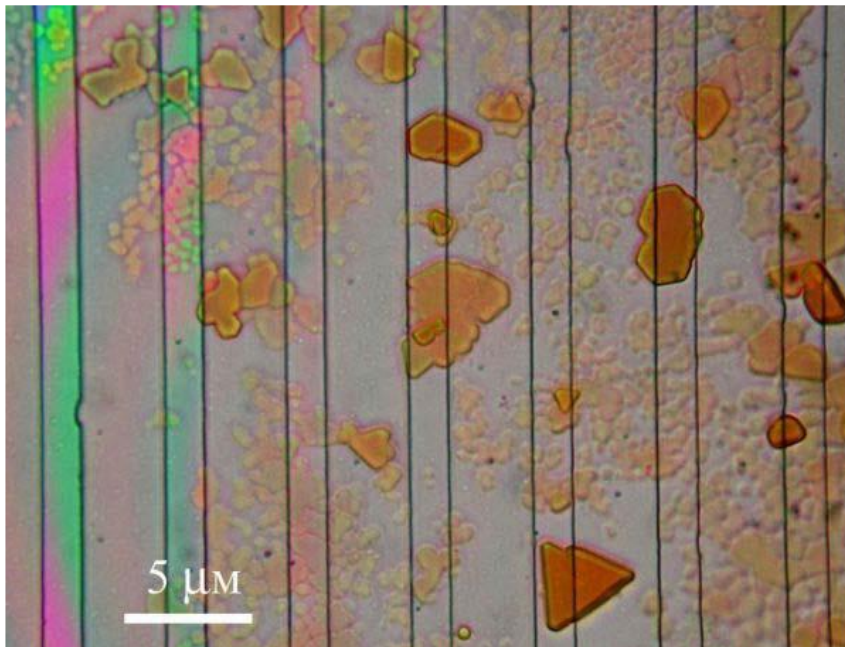
4. Сравните объемы зародышей жидкой фазы критического размера этанола при их гомогенном образовании в газовой фазе и гетерогенном на поверхности полиэтилена при температуре 20°C и давлении 4000 Па. Поверхностное натяжение спирта при заданной температуре равно 22 мДж/м^2 ; плотность – $0,789\text{ г/см}^3$; давление насыщенного пара – 5333 Па; краевой угол смачивания составляет 95° .

5. Оцените критические размеры зародышей твердой фазы KCl и CaCl_2 при их образовании из пересыщенных водных растворов с концентрацией 90 вес. %, если концентрации их насыщенных растворов равны 73,5 вес. % и 54,5 вес. %. Поверхностная энергия твердых кристаллов KCl и CaCl_2 равна 110 и 450 мН/м, а их плотность - $1,98$ и $2,51\text{ г/см}^3$ соответственно.

6. Сравните скорости образования зародышей критического размера KCl и CaCl_2 при их образовании из пересыщенных водных растворов с концентрацией 90 вес. % (величины поверхностной энергии и плотность твердых кристаллов указаны в предыдущей задаче).

Лабораторная работа 6. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем

Достаточно часто наночастицы могут самопроизвольно формировать пространственно-упорядоченные агрегаты - «сверхрешетки» - и даже видимые невооруженным глазом коллоидные кристаллы достаточно большого (по сравнению с объемом частицы) объема. Предположим, что сверхрешетка состоит из сферических наночастиц: *A*, которые образуют гранецентрированную кубическую плотноупакованную решетку, и *B*, меньших по размеру, которые занимают 25 % тетраэдрических пустот в плотноупакованной структуре наночастиц *A*.

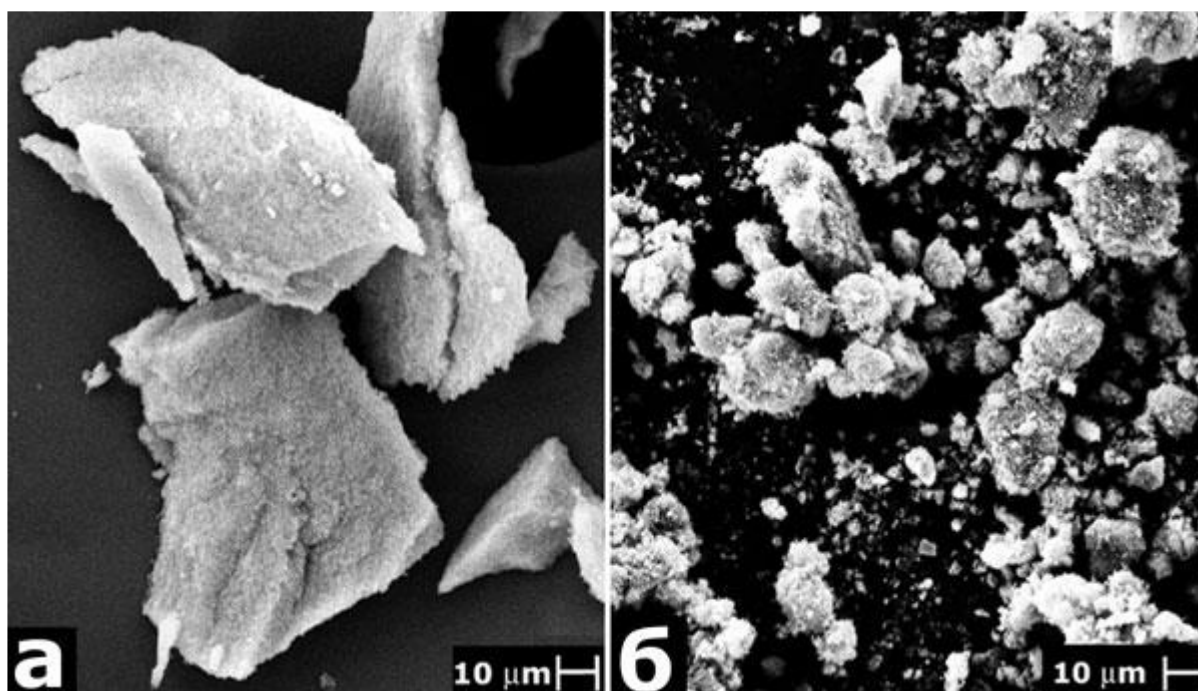


"Графоэпитаксия" коллоидных кристаллов, образуемых квантовыми точками селенида кадмия

1. Напишите эмпирическую формулу для сверхрешетки (AB_n).
2. Каково должно быть оптимальное соотношение между диаметрами *A* и *B* для создания такой сверхрешетки?
3. Каковы, на Ваш взгляд, причины возникновения ориентации отдельных коллоидных кристаллов на рис.15 относительно элементов искусственного рельефа (канавок)?

Лабораторная работа 7. Устойчивость нанодисперсных систем

Аэрогели – удивительный класс нанопористых материалов, которые на 99% состоят из воздуха (99% пористости, площадь поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность около $0,05 \text{ г/см}^3$). Они очень красивы внешне – похожи на «лунный камень». Традиционным способом получения аэрогелей является использование приема так называемой сверхкритической сушки.



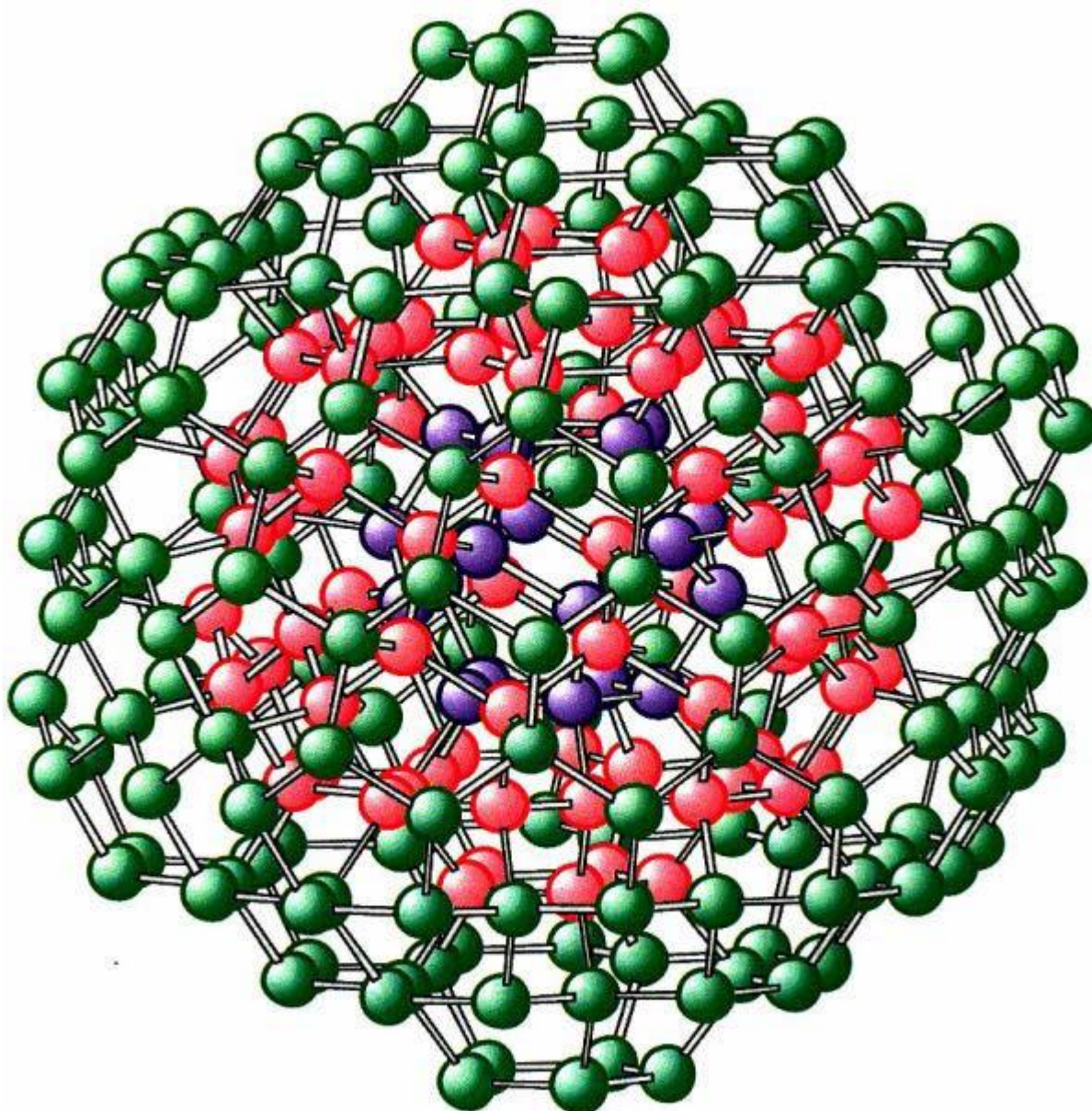
Внешний вид кусочков аэрогеля под электронным микроскопом
(фото - химический факультет МГУ)

1. В чем сущность и практическая значимость этого приема? Как с помощью сверхкритической сушки получить аэрогели SiO_2 , BaTiO_3 , V_2O_5 ?
2. Для чего можно использовать полученные материалы? Почему такие материалы на ощупь кажутся «горячими»?
3. В чем отличие структуры аэрогелей от структуры «обычных» гелей?

Лабораторная работа 8. Типы стабилизаторов нанодисперсных систем

Кубическая структура алмаза (одного из самых твердых веществ в мире, твердость 10 по шкале Мооса) – один из самых известных структурных типов. Тем не менее, оказывается, что при переходе к «наноалмазу» атомы углерода с лег-

костью изменяют своей обычной упаковке, в результате чего наночастицы приобретают икосаэдрическую форму.

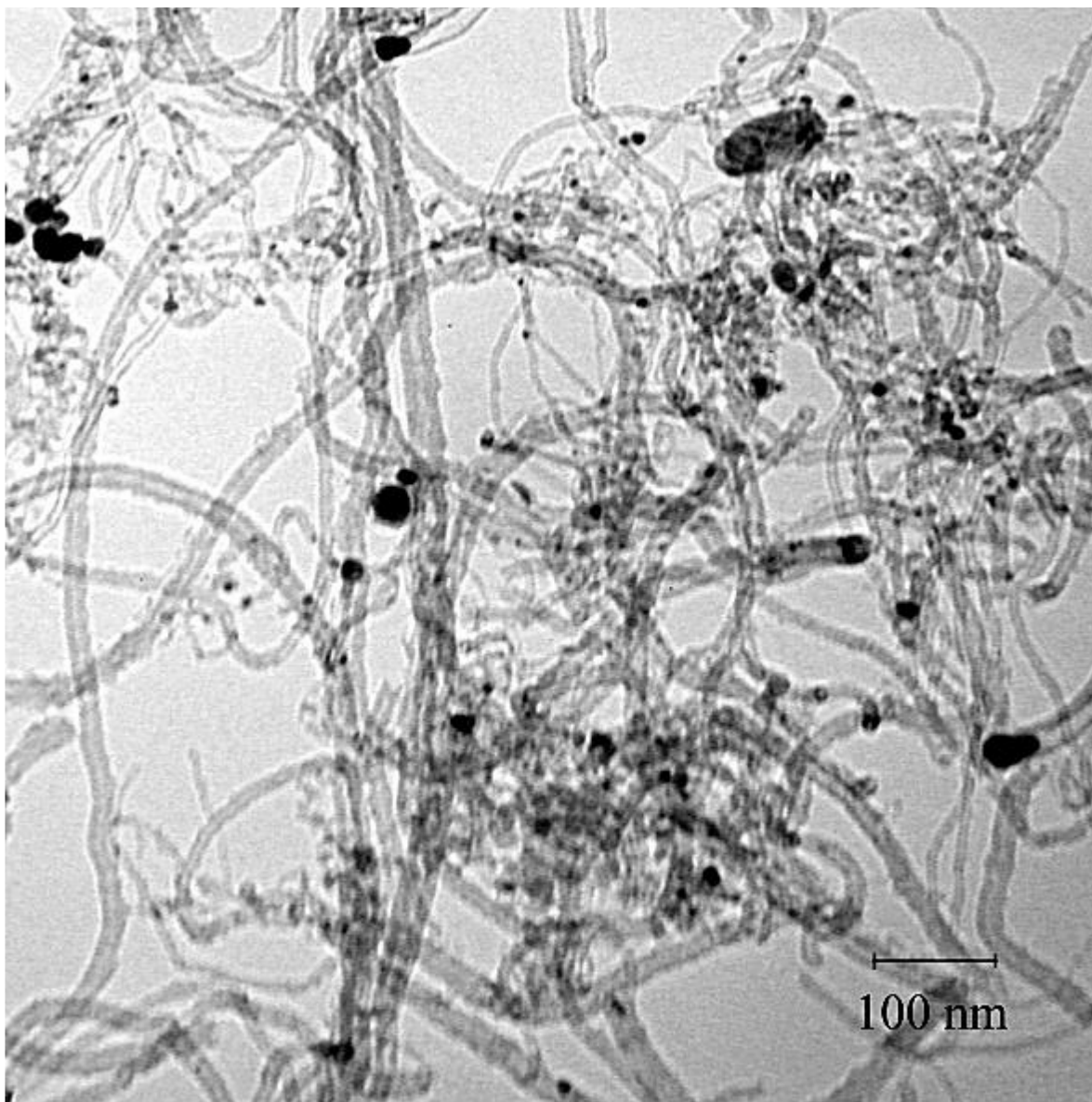


Строение нанокластера (из работ академика РАН В.Я.Шевченко)

1. Опишите, как устроена кристаллическая решетка алмаза в объемном состоянии?
2. Опишите, как может быть устроена «кристаллическая решетка» икосаэдрического наноалмаза? Какая из решеток стабильнее и почему?
3. Как изменятся химические, механические и электрофизические свойства наноалмаза по сравнению с объемным кристаллом?

Лабораторная работа 9. Нанокристаллические системы

Для создания каталитического слоя низкотемпературного топливного элемента обычно используют газопроницаемую углеродную бумагу, состоящую из углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы платины.



Нанокластеры платины на углеродных волокнах по данным просвечивающей электронной микроскопии (фото института проблем химической физики РАН, г.Черноголовка)

Предположим, что платину наносили электроосаждением из электролита состава $0,1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ (площадь электрода 1 cm^2 , потенциал $0,1 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода) в течение 4 мин.

1. Рассчитайте удельную массу осажденного металла (в $\mu\text{кг}$ на 1 cm^2 подложки), если средняя сила тока I при электролизе составила $0,09 \text{ mA}$. Реальная по-

верхность полученного платинового покрытия, определенная электрохимически, составила $1,9 \text{ см}^2$. Рассчитайте его удельную поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$).

2. Предполагая, что частицы платины имеют сферическую форму и образуют монослой на подложке, рассчитайте их средний диаметр (нм) и плотность (см^{-2}).

3. Крайне важной характеристикой каталитической активности является отношение активной поверхности катализатора к занимаемому им объёму ($\text{см}^2/\text{см}^3$). Рассчитайте его: (а) для данного случая, (б) для монослоя атомов платины на поверхности подложки, (в) для платинового шара объемом 1 см^3 .

4. Как Вы считаете, почему именно электроосаждение широко применяется для получения покрытий металлов платиновой группы?

5. Зачем «углеродную бумагу» для каталитического слоя топливных элементов платинируют?

Справочные данные: молярная масса платины $195,1 \text{ г/моль}$, плотность платины $21,4 \text{ г/см}^3$, постоянная Фарадея $96\,485 \text{ Кл/моль}$, ковалентный радиус атома платины $0,13 \text{ нм}$.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физика поверхностных явлений

**Методические указания для обучающихся по организации и проведению
самостоятельной работы**

Направление подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»

Ставрополь

2026

ВВЕДЕНИЕ

Методическое указание составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО, рабочих учебных планов по программе бакалавриата, программы дисциплины «Методы диагностики и анализа наносистем».

Методы исследования материалов микро- и наносистем является фундаментом современного материаловедения. В настоящее время имеется огромное число методов диагностики и исследования самых разных характеристик изучаемых систем. Поэтому:

- при их применении необходимо учитывать специфику объектов нанометровой геометрии и особенности, протекающих в них процессов;
- диагностика наносистем и наноматериалов должна обеспечивать наиболее полную информацию об их основных характеристиках и о протекающих в них процессах.
- изучение структуры материалов с нанометровым пространственным разрешением;
- изучение особенностей поведения и свойств наносистем, наноустройств, наноматериалов.

При изучении дисциплины «Методы диагностики и анализа наносистем» на лабораторных занятиях используются междисциплинарное и проблемное обучения в малых группах.

В структуры самостоятельной работы студентов входит:

1) Подготовка к практическим занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений, используемых при решении задач по указанной теме;

2) Подготовка к лабораторным занятиям: изучение теоретического материала, ознакомление с методикой и порядком выполнения лабораторных работ, выполнение расчетов и обработка экспериментальных данных, оформление отчетов по выполняемой лабораторной работе;

3) Самостоятельное изучение тем: изучение теоретического материала, подготовка письменного обзора по темам, выносимым на самостоятельное изучение.

4) Подготовленный обзор студенты предоставляют в виде доклада или реферата на обсуждение, проводимого в рамках изучения дисциплины;

5) Подготовка к экзаменам (зачетам): изучение теоретического материала по полному курсу изучаемой дисциплины, подготовка по вопросам, выносимым на экзамен.

В процессе изучения дисциплины по темам, вынесенным на самостоятельное изучение, студенты должны подготовить обзор пользуясь научной литературой, учебниками, учебными пособиями, а также возможно использовать материалы электронных ресурсов сети "Интернет".

Самостоятельная работа с книгой может быть успешной, если текст не только прочитан, но и законспектирован. Существует несколько **форм записей**, но любая форма записи не даст нужного результата, если не будет пробуждать мысли того, кто ее ведет, если отсутствует активная работа ума и формирование своих выводов из прочитанного.

Выбор формы записи зависит от индивидуальных особенностей человека, его образованности и опыта. При этом не меньшую роль играет назначение записей, то есть то, какие задачи ставит перед собой человек (для самообразования, для выступления на семинаре, для использования в будущем).

Введение записей мобилизует наряду со зрительной памятью, также и моторную память. Кроме того, у человека, систематически ведущего записи изучаемой литературы, создается свой фонд материалов для быстрого повторения и мобилизации накопленных знаний.

Все записи должны быть убоистыми и компактными. Интервалы между строками должны быть достаточными, чтобы вписывать дополнения. Рекомендуется вести записи ручкой, а карандашом или ручкой другого цвета пользоваться для отметок и выделений при последующей работе. Полезно также датировать записи.

Записи могут носить различный характер: план, выписки, тезисы, аннотирование, конспектирование, реферирование.

1. План - наиболее краткая формой записи. Это перечень вопросов, рассматриваемых в книге или статье. План обычно раскрывает структуру произведения, логику автора, способствует лучшей ориентации в содержании.

Так, составленным планом можно воспользоваться, чтобы вспомнить прочитанное или быстро отыскать в книге нужное место. Представление об основных пунктах плана дает оглавление книги, поэтому во многих случаях наименования глав и разделов можно использовать в качестве пунктов. Составление плана приучает логически мыслить, вырабатывать умение сжато и последовательно излагать суть вопроса в письменной и устной форме.

Существует два способа составления плана: работа над ним по ходу чтения и составление плана после ознакомления с произведением. При этом план получается более последовательным и стройным.

Трудность составления плана состоит в том, что надо выяснить для себя, прежде всего, построение изучаемого текста, ход мыслей автора и лишь затем изложить содержание работы кратко и ясно. При всей своей краткости план дает представление о содержании прочитанного. Следует учесть, что форма плана не исключает цитирования отдельных мест и обобщений. Различают простой и развернутый план. В отличие от простого плана развернутый план не только содержит перечисление вопросов, но и раскрывает основные идеи произведения, может включать выдержки из него, схемы, таблицы. Планом, особенно развернутым, необходимо пользоваться при написании выступления или статьи.

В целом развернутый план дает гораздо большее представление о произведении, его основных идеях, задачах, которые в нем решаются. Он может включать положения, замечания, собственные мысли студента.

Важно знать, что составление планов помогает вырабатывать способность к отвлеченному, абстрактному мышлению, но наибольшую пользу составление плана даст подготовленным лицам, которые бывают достаточно лишь взглянуть на перечень основных вопросов, чтобы воспроизвести содержание прочитанного.

2. Тезисы – более сложная и совершенная форма записи, чем составление плана.

Это сжатое изложение основных мыслей прочитанного произведения или подготовляемого выступления. Особенностью тезисов является их утвердительный характер.

В них сосредотачивается самое главное, только выводы и обобщения, в них меньше доказательств, иллюстрации и пояснений. Тезисы не должны повторять дословно текст, но в ряде мест могут быть близки к нему, воспроизводя некоторые характерные выражения автора, важные для понимания хода его мыслей. Составление тезисов помогает глубже понять основные идеи произведения, выделить главное в нем; приучают сжато, точно и четко сформулировать свои мысли, повышает культуру речи и письма. При составлении тезисов учитывают следующее. Прежде всего, если произведение небольшое, необходимо

внимательно изучать его в целом, если большое – изучать по главам и разделам. Затем, когда будут ясны основные идеи, кратко и последовательно излагать их в виде пунктов.

Различают простые и сложные, развернутые тезисы. Если записывают только утверждение чего – либо, такой тезис называют простым, а сложным тезисом будет выражение главной мысли, содержащее, кроме утверждения, еще и краткое ее доказательство.

Часто тезисы формулируются самим автором как выводы и обобщения в заключении книги или разделах книги. Нередко тезисы выделяются в тексте другим шрифтом.

Рекомендуется делать тезисные записи своими словами, причем можно записывать один абзац за другим, учитывая смысловую связь между ними. Но в большинстве случаев следует составлять сводный тезис, сложный по форме. При этом объединяется несколько утверждений, тесно связанных между собой.

Тезисы по содержанию очень близки к **конспекту**, но конспект носит более описательный характер, и его положения не столь категоричны, как в тезисах. Кроме того, конспект представляет собой более полную форму записи.

Следует отметить, что различие между формами записей условно, но в любой форме запись – важнейшая часть самостоятельной работы с книгой.

3. Выписки. Это записи текста из книги: теоретических положений, статистических данных, имеющих по мнению читателя важное значение.

Достоинство выписок состоит в точности воспроизведения текста книги, удобстве пользования записями при последующей работе, в накоплении обобщений и фактического материала. Выписки полезны для повторения, освежения в памяти прочитанного, для быстрой мобилизации своих знаний, когда необходимо в короткий срок вспомнить материал. Выписки выделяют из текста самое главное и тем самым помогают глубже понять его. Без них трудно обойтись при подготовке доклада, реферата, выступления. Выписки следует рассматривать как составную часть тезисов и конспектов.

Выписывать текст можно и по ходу чтения и после его завершения. В последнем случае надо замечать места, которые потом будут выписаны. Необходимо каждую выписку снабжать ссылкой на источник с указанием соответствующей страницы. Это нужно, чтобы в последствии можно было быстро найти в книге соответствующее место. Целесообразно выписывать из текста только такие места, в которых содержится самое главное, суть вопроса. Выписки должны быть ориентированы на изучение произведения в целом, а не отдельных мест, поскольку положения, вырванные из общего контакта, понимаются нередко совсем не так, как этого хотел автор. Иначе говоря, отдельно взятые, лишенные пояснений выдержки могут быть не поняты или поняты неправильно.

Выписки бывают дословные (цитаты) и «свободные», когда мысли автора излагаются своими словами. Следует учесть, что большие отрывки, которые трудно цитировать, целесообразнее в краткой форме переложить своими словами, но «яркие» и важные места

лучше выписывать дословно. Каждую цитату следует заключать в кавычки. Если ее берут из середины предложения, то после вводных кавычек ставят три точки. Ставят их и в конце цитаты, если из предложения опущены последние слова.

Следует знать, что какого-либо единого метода выписок, годного для всех случаев, не существует, поскольку у каждого человека свои особенности мышления и восприятия, свой подход к теме. Все это влияет на содержание и характер выписок.

Выписки рекомендуется хранить в картотеке, конвертах или папках, на которых следует обозначить общую тему.

4. Аннотация – еще одна форма записи, являющаяся кратким обобщением содержания книги. Ею удобно пользоваться, если имеется намерение вернуться к изучаемому произведению. Аннотация может быть необходима и для того, чтобы не забыть о нем.

Для составления аннотации надо сначала полностью прочитать и глубоко продумать произведение. При всей своей краткости аннотация может содержать отдельные фрагменты авторского текста, а не только оценку книги или статьи.

5. Резюме очень близко к аннотации. Это запись, являющаяся краткой оценкой прочитанного материала. Различие между ними состоит в том, что аннотация сжато характеризует произведение в целом, а резюме концентрирует внимание на его выводах, главных итогах.

6. Конспект – наиболее совершенная и наиболее сложная форма записи. Слово «конспект» происходит от латинского «conspectus», что означает «обзор, изложение». В правильно составленном конспекте обычно выделено самое основное в изучаемом тексте, сосредоточено внимание на наиболее существенном, в кратких и четких формулировках обобщены важные теоретические положения.

Конспект представляет собой относительно подробное, последовательное изложение содержания прочитанного. На первых порах целесообразно в записях ближе держаться тексту, прибегая зачастую к прямому цитированию автора. В дальнейшем, по мере выработки навыков конспектирования, записи будут носить более свободный и сжатый характер.

Конспект книги обычно ведется в тетради. В самом начале конспекта указывается фамилия автора, полное название произведения, издательство, год и место издания. При цитировании обязательная ссылка на страницу книги. Если цитата взята из собрания сочинений, то необходимо указать соответствующий том. Следует помнить, что четкая ссылка на источник – неперемutable правило конспектирования. Если конспектируется статья, то указывается, где и когда она была напечатана.

Конспект подразделяется на части в соответствии с заранее продуманным планом. Пункты плана записываются в тексте или на полях конспекта. Писать его рекомендуется четко и разборчиво, так как небрежная запись с течением времени становится малопонятной

для ее автора. Существует правило: конспект, составленный для себя, должен быть по возможности написан так, чтобы его легко прочитал и кто-либо другой.

Формы конспекта могут быть разными и зависят от его целевого назначения (изучение материала в целом или под определенным углом зрения, подготовка к докладу, выступлению на занятии и т.д.), а также от характера произведения (монография, статья, документ и т.п.). Если речь идет просто об изложении содержания работы, текст конспекта может быть сплошным, с выделением особо важных положений подчеркиванием или различными значками.

В случае, когда не ограничиваются переложением содержания, а фиксируют в конспекте и свои собственные суждения по данному вопросу или дополняют конспект соответствующими материалами их других источников, следует отводить место для такого рода записей. Рекомендуется разделить страницы тетради пополам по вертикали и в левой части вести конспект произведения, а в правой свои дополнительные записи, совмещая их по содержанию.

Конспектирование в большей мере, чем другие виды записей, помогает вырабатывать навыки правильного изложения в письменной форме важные теоретических и практических вопросов, умение четко их формулировать и ясно излагать своими словами.

Таким образом, составление конспекта требует вдумчивой работы, затраты времени и труда. Зато во время конспектирования приобретаются знания, создается фонд записей.

Конспект может быть текстуальным или тематическим. В **текстуальном конспекте** сохраняется логика и структура изучаемого произведения, а запись ведется в соответствии с расположением материала в книге. За основу тематического конспекта берется не план произведения, а содержание какой-либо темы или проблемы.

Текстуальный конспект желательно начинать после того, как вся книга прочитана и продумана, но это, к сожалению, не всегда возможно. В первую очередь необходимо составить план произведения письменно или мысленно, поскольку в соответствии с этим планом строится дальнейшая работа. Конспект включает в себя тезисы, которые составляют его основу. Но, в отличие от тезисов, конспект содержит краткую запись не только выводов, но и доказательств, вплоть до фактического материала. Иначе говоря, конспект – это расширенные тезисы, дополненные рассуждениями и доказательствами, мыслями и соображениями составителя записи.

Как правило, конспект включает в себя и выписки, но в него могут войти отдельные места, цитируемые дословно, а также факты, примеры, цифры, таблицы и схемы, взятые из книги. Следует помнить, что работа над конспектом только тогда будет творческой, когда она не ограничена текстом изучаемого произведения. Нужно дополнять конспект данными из другими источников.

В конспекте необходимо выделять отдельные места текста в зависимости от их значимости. Можно пользоваться различными способами: подчеркиваниями, вопросительными и восклицательными знаками, репликами, краткими оценками, писать на полях своих конспектов слова: «важно», «очень важно», «верно», «характерно».

В конспект могут помещаться диаграммы, схемы, таблицы, которые придадут ему наглядность.

Составлению **тематического конспекта** предшествует тщательное изучение всей литературы, подобранной для раскрытия данной темы. Бывает, что какая-либо тема рассматривается в нескольких главах или в разных местах книги. А в конспекте весь материал, относящийся к теме, будет сосредоточен в одном месте. В плане конспекта рекомендуется делать пометки, к каким источникам (вплоть до страницы) придется обратиться для раскрытия вопросов. Тематический конспект составляется обычно для того, чтобы глубже изучить определенный вопрос, подготовиться к докладу, лекции или выступлению на семинарском занятии. Такой конспект по содержанию приближается к реферату, докладу по избранной теме, особенно если включает и собственный вклад в изучение проблемы.

Следующим методом самостоятельной работы с книгой является **реферирование** на определенную тему. Слово реферат употребляется в двух различных значениях:

1. Краткое изложение содержания книги, научной работы;
2. Доклад за заданную тему на основе критического образа литературных источников.

7. Реферат – это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы – разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи.

При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы.

В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать мысли, возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное – высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе

над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема исследуется в ее причинно-следственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Поиск информации в Интернете лучше всего начинать с работы в **Интернет-каталоге**.

Один из наиболее полных и хорошо систематизированных каталогов в русскоязычном секторе Интернета. Есть много других Интернет-каталогов: www.yandex.ru, www.list.ru, www.rambler.ru (русскоязычные), www.altavista.com (англоязычный) и др. Выбор каталога зависит от вкусов пользователя, степени проработанности его тематической структуры, скорости доступа к ресурсам каталога и т.д.

2. Чтобы попасть на эту страничку, вам надо вписать URL(адрес) данного сайта в адресную строку вашего Интернет-обозревателя (браузера), которая находится в верхней части окна.

3. Перед вами откроется главная страница поисковой системы, например «Апорт».

4. Находим на этой странице ссылку на подкаталог «Наука и образование» и кликаем на ней мышью. Теперь мы попадаем на следующую страницу каталога, где пользователю предлагается выбрать интересующую его рубрику.

5. Ищем на этой странице ссылку на рубрики. Кликаем на нее. Загружается следующая страница, на которой будут ссылки на подрубрики. Под списком рубрик появятся ссылки на конкретные Интернет-ресурсы. Вы выбираете интересующий вас ресурс (при этом можно пользоваться краткой аннотацией, рейтингом популярности сайта, информацией о времени его последнего обновления) и кликаете на его ссылке. Откроется новое окно браузера, в которое будет загружен выбранный вами сайт.

Помимо **тематического поиска** в любом Интернет-каталоге есть **контекстный поиск**. Попробуем по Интернет-каталогу найти **ссылки** на газету «Нанотехнологии».

1. Набираем в окне браузера адрес любого из русскоязычных каталогов.

2. В появившемся поисковом окне набираем целиком словосочетание, например «газета Нанотехнологии», если система может работать со словосочетаниями, или слово «газета», а потом во втором поиске «география», если такой функции в системе не предусмотрено. Не забудьте только при втором поиске напротив поискового окна поставить галочку «Искать в найденном».

3. Через несколько секунд на экране вашего компьютера появятся первые десять или двадцать ссылок на Интернет-страницы, где поисковая система нашла указанные вами слова. При необходимости после просмотра первой порции ссылок на Интернет-ресурсы можно перейти к следующим. Ссылки на них вы найдете внизу экрана.

4. Для сохранения интересующих вас Интернет-страниц достаточно кликнуть мышкой на меню «файл» (оно находится в самой верхней части браузера) и выбрать пункт «сохранить как».

5. Появится диалоговое окно, где вам нужно будет указать папку для сохранения данной страницы, вписать имя, под которым она будет сохранена (по умолчанию страница сохраняется под тем же именем, что она имеет в Интернете).

6. Если все указано правильно, смело нажимайте на «ОК», в противном случае выбирайте «Отмену».

Часто бывает так, что всю страницу сохранять необязательно, так как интерес вызывают лишь отдельные ее элементы. Текстовая часть страницы без графики и средств мультимедиа сохраняется как файл языка HTML. Часто имеет смысл сохранять только текст, так как любые графические объекты занимают много места на дискетах и жестких дисках компьютера.

Если вам необходимо сохранить только графические элементы страницы (рисунки, фотографии и т.д.), достаточно кликнуть на интересующей вас картинке правой клавишей мыши. Появится диалоговое окно, в котором следует выбрать пункт «Сохранить рисунок как».

Следует помнить, что вы не сможете редактировать составленные в формате HTML Интернет-страницы. В случае если вам по каким-то причинам нужно **внести** в них **правку**, дополнить своими материалами, включить в готовый текстовый документ, то нужно:

1. Выделить мышью в окне браузера необходимый фрагмент текста (весь текст выделяется после нажатия на команды меню «правка» и «выделить все»);
2. Копировать его (команда «копировать» на вкладке «Правка» / «edit»);
3. Вставить в нужный текстовый файл в программе Word (команда «Вставить» / «Paste»).

Вы также можете **распечатать** нужные вам страницы:

1. Одновременно нажмите клавиши ctrl и P или выберите команду «Печать» / «Print» на вкладке «Файл».

2. Если вам не нужно распечатывать всю страницу, то вы можете распечатать ее фрагмент. Для этого вы выделяете интересующий участок страницы мышью, а в диалоговом окне печати, указывая диапазон печати, выберите пункт «Выделенный фрагмент».

3. Если вы хотите вернуться на предыдущую страницу, достаточно кликнуть мышкой кнопку «Назад», которая находится в левом верхнем углу окна вашего браузера. Обратный шаг можно сделать, нажав на стрелку «Вперед».

Для того чтобы в следующий раз точно попасть на нужную вам страницу Интернета, совсем не обязательно переписывать ее адрес, часто громоздкий и сложный. Достаточно всего лишь добавить ссылку на страницу в папке «Избранное» (она расположена вверху экрана, на рабочей панели браузера).

Если вы хотите запомнить много страниц и к тому же систематизировать их, то направляйтесь на специальный сайт www.zakladki.ru, где вы сможете сохранить гиперссылку на любую Интернет-страницу. В этом случае вы сможете работать не только со ссылками, подобранными вами, но и другими пользователями (при условии, что доступ к ним не закрыт паролем).

В первую очередь нужно обращать внимание на собственно научные труды признанных авторов, которые посоветовали вам преподаватели. Нередко в Интернете выкладываются материалы конференций. Полезным будет поискать специализированные Интернет-журналы и электронные библиотеки. Отсутствие фамилии автора у материала и грамматические ошибки в статье должны насторожить. Используйте подобные материалы как вспомогательные и иллюстративные, но не как основные.

Оформление Интернет-информации:

Как и другие источники информации, сайты обязательно должны быть указаны в списке использованной литературы.

Согласно принятым стандартам оформляется Интернет-источник таким образом:

Ссылка на ресурс (не общая ссылка на портал, а именно на страницу с использованным текстом); фамилия и инициалы автора; заглавие статьи, эссе или книги.

Например:

1. www.ntmdt.ru официальный сайт компании NT-MDT здесь можно ознакомиться с каталогами продукции для зондовой микроскопии, установками для исследования лэнгмюровских пленок а так же найти научные публикации.

Иногда преподаватели просят указывать подобные источники отдельным списком, после «традиционных» источников. Например, под заглавием «Ресурсы Интернет».

Разумеется, сайты, где выложены коллекции бесплатных рефератов и готовых студенческих работ, не могут быть вписаны как Интернет-источники. Это вторичная информация, уже переработанная кем-то до вас. Достоверность и актуальность ее под сомнением.