

ПРО ІСНУВАННЯ “НЕРОЗЧИНЮЮЧОГО ОБ’ЄМУ” В КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ

Розглянуто термодинамічні аспекти існування “нерозчинюючого об’єму” в колоїдних розчинах. Показано, що явище від’ємної адсорбції з водних розчинів зумовлено підвищеним тиском у просторі між частками.

При вивченні процесів поглинання неелектролітів з водних розчинів різними дисперсними матеріалами було виявлено від’ємну надлишкову Гіббсівську адсорбцію, зокрема, адсорбцію сахарози крохмалю [1], глинистими мінералами [2] та ін. Для пояснення цього явища було запропоновано уявлення про існування нерозчинюючого об’єму, який характеризується зв’язана вода на поверхні дисперсних часток [1]. Ці уявлення виявилися плідними для розробки способу оцінки кількості зв’язаної води на гідрофільній поверхні та для пояснення гідрофільності дисперсних систем [1–5]. Проте оцінки кількості зв’язаної одиницею поверхні води за цим методом виявилися значно перебільшеними в порівнянні з отриманими останнім часом більш досконалими методами [6].

Виникає питання про термодинамічне обґрунтування від’ємної адсорбції, і, як наслідок, нерозчинюючого об’єму рідини, який безпосередньо контактує з об’ємним розчином, що має місце в колоїдних системах. Виходячи з умов термодинамічної рівноваги гетерофазних систем, хімічний потенціал i -го компоненту розчину μ_i повинен бути однаковим у різних фазах. Тобто хімічні потенціали неелектроліту, наприклад, сахарози, що знаходиться в адсорбованому стані з водою на поверхні дисперсних часток μ_{in} , та в об’ємній фазі розчину μ_{io} , в дисперсних системах не повинні відрізнятися:

$$\mu_{in} = \mu_{io}. \quad (1)$$

За ізобарно-ізотермічних умов хімічний потенціал дорівнює

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i, \quad (2)$$

де μ_i° — стандартний хімічний потенціал, a_i — активність.

Це рівняння дійсне за умов, коли по всьому об’єму розчину тиск однаковий. Воно справджується для істинних розчинів, тоді як для колоїдних можуть бути відхилення. Це пов’язано з тим, що в колоїдних розчинах між дисперсними частками виникає розклинюючий тиск, якщо приповерхневі шари починають перекриватися при зближенні поверхонь сусідніх часток [6]. Поглинання рідини в тонких порах адсорбентів також відбувається за рахунок існування осмотичного тиску.

Отже, розчин, що розташовується в просторі між дисперсними частками або в порах, знаходиться під більшим тиском, ніж контактуючий з ним розчин в об’ємній фазі. В такому випадку рівняння (2) треба записати як

$$\mu = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i + RT \ln P_i. \quad (3)$$

Використовуючи рівняння (1), маємо

$$\mu_i^{\circ} + RT \ln (a_i P_i)_n = \mu_i^{\circ} + RT \ln (a_i P_i)_o. \quad (4)$$

Враховуючи, що активність розчину при незначних концентраціях пропорційна концентрації розчиненої речовини, отримуємо

$$(c_i P_i)_n = (c_i P_i)_o. \quad (5)$$

Звідси виходить, що чим більший тиск виникає в міжчастковому просторі дисперсної фази за рахунок розклинюючого чи осмотичного тиску, тим менше буде розчинююча здатність такого розчину. Це підтверджується в багатьох експериментальних роботах як для розчинів неелектролітів, так і електролітів.

Розклинюючий та осмотичний тиск у дисперсних системах при відомих їх структурно-адсорбційних характеристиках легко визначається. Це дає змогу на основі рівняння (5) вирішувати обернену задачу: розраховувати ізотерму розчинності тієї чи іншої речовини у поверхневому шарі або ізотерму від’ємної надлишкової адсорбції Гіббса.

Запропонований термодинамічний підхід дає змогу пояснити явище від’ємної адсорбції розчинів дисперсними матеріалами, не вдаючись до концепції нерозчинюючого об’єму. Слід, однак, відмітити, що ця концепція зіграла важливу роль в розвитку сучасної колоїдної хімії взагалі і колоїдної хімії мембранних процесів зокрема.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены термодинамические аспекты существования “нерастворяющего объема” в коллоидных растворах. Показано, что явление отрицательной адсорбции из водных растворов обусловлено существованием повышенного давления в межчастичном пространстве.

SUMMARY. Thermodynamic aspects of existing of volume that is not dissolvent in colloidal solutions are examine. It is shown that effect of negative adsorption out of a water solution depend on existing of hightened pressure in interparticular space.

1. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
2. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. -К.: Наук. думка, 1960.
3. Нейман Г., Нейман О. // Коллоид. журн. -1938. -4, № 3. -С. 741—746.
4. Дерягин Б. В. // Там же. -1939. -5, № 5. -С. 911—914.

5. Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. Д. Электроповерхностные явления и гидрофильность дисперсных систем. -К.: Наук. думка, 1992.
6. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки. -М.: Наука, 1984.

УДК 547.534-8

А. Н. Шлапак, В. В. Трачевский

ХАРАКТЕРИСТИКА БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ НАФТАЛИН—АЗОБЕНЗОЛ, НАФТАЛИН—ДИФЕНИЛАМИН, АЗОБЕНЗОЛ— α -НАФТОЛ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР ^{13}C

Установлено, что функциональные особенности отдельных органических веществ, сосуществующих в жидких расплавах, не проявляются, и системы нафталин—азобензол, азобензол—нафтол, нафталин—дифениламин относятся к идеальным.

В последние годы исследование структуры жидких расплавов методом ЯМР-спектроскопии привлекает к себе все большее внимание. Объясняется это тем, что исследование жидких расплавов дает возможность подойти к решению вопроса природы межмолекулярного взаимодействия в жидкостях [1]. Ранее для систем нафталин—азобензол, азобензол— α -нафтол в интервале от 0 до 100 % были изучены изотермы скорости звука и плотности [2]. Обобщение полученных данных позволило сделать вывод, что исследуемые системы по характеру межмолекулярного взаимодействия могут быть отнесены к идеальным. Для уточнения и обоснования

высказанных представлений желательно получить информацию о поведении отдельных молекул компонентов с помощью ЯМР-спектроскопии.

Цель настоящей работы — изучить взаимодействие в системах нафталин—азобензол— α -нафтол, нафталин—дифениламин в интервале температур 300—400 К методом ЯМР ^{13}C . Для измерения параметров ЯМР образцов расплавленных систем был использован радиоспектрометр “СХР-200” фирмы “Брукер” ($\nu = 50.33$ МГц, режим накопления по одноимпульсной программе). Исследование проводилось для перехода твердая фаза — жидкая фаза, а также жидкая фаза — твердая фаза до полной

Параметры ЯМР ^{13}C систем нафталин—азобензол, азобензол— α -нафтол, нафталин—дифениламин

Состав системы, %	Атомы углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
А—В												
А — 30	156.24	134.08	132.22	126.34	132.22	134.08	156.24	134.08	132.22	136.34	132.22	134.08
В — 70	131.21	128.99	128.99	131.21	131.21	128.99	128.99	131.21	136.98	136.98	—	—
А — 52.5	152.20	130.25	128.35	123.49	128.35	130.25	152.20	130.25	128.35	129.49	128.35	130.25
В — 47.5*	127.32	125.16	125.16	127.32	127.32	125.16	125.16	127.32	133.04	133.04	—	—
А — 80	156.35	134.37	132.50	126.62	132.50	134.47	156.35	134.37	132.50	126.62	132.50	134.37
В — 20	131.47	129.28	129.28	131.47	131.47	129.28	129.28	131.47	137.18	137.18	—	—
А — Д												
А — 34	156.11	134.50	132.46	126.30	132.46	134.50	156.11	134.50	132.46	126.30	132.46	134.50
Д — 66	154.97	131.21	129.80	129.35	128.69	125.17	124.21	113.12	138.45	131.45	—	—
В — С												
В — 36	131.34	129.46	129.46	131.34	131.34	129.46	129.46	131.34	136.87	136.87	—	—
С — 64	128.50	126.49	133.84	140.18	133.84	126.49	128.80	126.49	133.84	140.18	133.84	126.49

* Эвтектический состав.