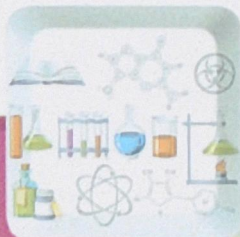


КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



**СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ**

**biblio-online.ru**

УМО ВО рекомендує

Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом
высшего образования в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным
направлениям и специальностям*

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2022

УДК 541.18(075.8)

ББК 24.6я73

Г12

Авторы:

Гавронская Юлия Юрьевна — профессор, доктор педагогических наук, кандидат химических наук, профессор кафедры химического и экологического образования факультета химии Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена;

Пак Вячеслав Николаевич — доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии факультета химии Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации.

Рецензенты:

Балашев К. П. — доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии факультета химии Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена;

Сашина Е. С. — доктор химических наук, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Гавронская, Ю. Ю.

Г12 Коллоидная химия : учебник и практикум для вузов / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 287 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-02502-6

Учебник представляет собой современную учебную книгу, содержащую теоретические основы курса, практические примеры и практикум. В издании рассмотрены особенности коллоидного (дисперсного) состояния вещества, причины возникновения и особенности проявления поверхностных явлений, образование, устойчивость и методы изучения дисперсных систем, их место в природе, технике и повседневной жизни человека. Содержание структурировано по главам с нелинейным изложением учебного материала.

УДК 541.18(075.8)

ББК 24.6я73

Оглавление

Предисловие	9
Глава 1. Коллоидная химия — физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем	12
1.1. Введение в физическую химию поверхностных явлений и дисперсных систем	13
1.1.1. Возникновение науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Коллоидная химия. Коллоидные растворы	13
1.1.2. Коллоидное состояние вещества	15
1.1.3. Объекты изучения физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем	19
1.2. Особые свойства границы раздела фаз	20
1.2.1. Поверхностная энергия	20
1.2.2. Удельная поверхностная энергия и поверхностное натяжение	21
1.3. Краткий обзор поверхностных явлений	22
1.4. Общая характеристика дисперсных систем	25
1.4.1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз	25
1.4.2. Классификация дисперсных систем по взаимодействию между частицами	26
1.4.3. Классификация дисперсных систем по размерам дисперсной фазы	27
1.4.4. Классификация дисперсных систем по взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой	30
1.5. Количественные характеристики дисперсных систем	31
1.5.1. Характерный размер	31
1.5.2. Дисперсность	33
1.5.3. Удельная поверхность	33
1.5.4. Полная избыточная поверхностная энергия системы	35
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>36</i>
<i>Задания для самостоятельной работы</i>	<i>36</i>
<i>Список дополнительной литературы</i>	<i>36</i>
Глава 2. Получение и образование дисперсных систем	38
2.1. Способы образования дисперсных систем	39
2.2. Диспергирование	40
2.2.1. Механические методы диспергирования	40
2.2.2. Ультразвуковой метод	43
2.2.3. Электрораспыление	44

2.3. Конденсационные методы	46
2.3.1. Методы физической конденсации	46
2.3.2. Методы химической конденсации	47
2.4. Пептизация	50
2.5. Строение мицеллы лиофобного золя	52
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	55
<i>Задания для самостоятельной работы</i>	55
<i>Список дополнительной литературы</i>	56
Глава 3. Оптические свойства дисперсных систем	57
3.1. Взаимодействие дисперсной системы со светом	58
3.2. Рассеяние света. Опалесценция. Эффект Тиндаля	59
3.3. Уравнение Рэлея. Интенсивность рассеяния света и окраска дисперсных систем	62
3.4. Поглощение света и окраска дисперсных систем	64
3.5. Оптические методы исследования дисперсных систем	65
3.5.1. Оптическая микроскопия	65
3.5.2. Ультрамикроскопия и нефелометрия	67
3.5.3. Электронная микроскопия	70
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	73
<i>Задания для самостоятельной работы</i>	73
<i>Список дополнительной литературы</i>	73
Глава 4. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем	75
4.1. Устойчивость дисперсных систем	76
4.2. Теория устойчивости дисперсных систем ДЛФО	78
4.3. Двойной электрический слой	80
4.3.1. Образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз	80
4.3.2. Строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал	82
4.3.3. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя	85
4.4. Коагуляция зольей электролитами	88
4.4.1. Коагулирующее действие ионов. Порог коагуляции	88
4.4.2. Коагуляция при воздействии одноименного иона	88
4.4.3. Коагуляция при воздействии неоднородного иона	89
4.4.4. Коагуляция электролитами, содержащими многозарядный ион. Правило Шульце — Гарди	90
4.4.5. Перезарядка золя. Явление «неправильных рядов» коагуляции	91
4.4.6. Выбор наиболее эффективного электролита для коагуляции	93
4.5. Защита коллоидных частиц	94
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	95
<i>Задания для самостоятельной работы</i>	95
<i>Список дополнительной литературы</i>	96
Глава 5. Электрокинетические явления	97
5.1. Общая характеристика электрокинетических явлений	98
5.1.1. Взаимосвязь между электрокинетическими явлениями	98
5.1.2. Уравнение Гельмгольца — Смолуховского. Электроосмотическая и электрофоретическая подвижность	101

5.2. Электрофорез. Определение ζ -потенциала методом электрофореза.....	105
5.3. Электроосмос	106
5.4. Потенциал течения.....	108
5.5. Потенциал оседания	112
5.6. Особенности течения жидкости в капиллярных системах. Поверхностная проводимость.....	114
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>115</i>
<i>Задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>116</i>
<i>Список дополнительной литературы.....</i>	<i>116</i>

Глава 6. Адгезия и смачивание. Равновесие на искривленной границе раздела фаз 117

6.1. Адгезия	118
6.1.1. Работа адгезии	118
6.1.2. Механизм процессов адгезии	121
6.1.3. Когезия	122
6.2. Жидкость на твердой поверхности.....	123
6.2.1. Смачивание и растекание	123
6.2.2. Краевой угол смачивания. Закон Юнга.....	124
6.2.3. Условия смачивания. Леофильные и леофобные поверхности.....	125
6.3. Особенности искривленной границы раздела фаз.....	128
6.3.1. Равновесие на искривленной поверхности	128
6.3.2. Капиллярное давление.....	130
6.4. Капиллярные явления	131
6.5. Уравнение Томсона (Кельвина).....	132
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>136</i>
<i>Задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>136</i>
<i>Список дополнительной литературы.....</i>	<i>136</i>

Глава 7. Адсорбция и адсорбционные свойства дисперсных систем.... 137

7.1. Адсорбция.....	138
7.1.1. Основные определения. Количественное выражение адсорбции	138
7.1.2. Физическая адсорбция и хемосорбция.....	140
7.1.3. Изотерма адсорбции	141
7.1.4. Теплота адсорбции	143
7.2. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса.....	144
7.3. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела «жидкость — газ»	146
7.3.1. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.....	146
7.3.2. Строение адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ ...	149
7.3.3. Вычисление параметров адсорбционного слоя поверхностно- активных веществ	151
7.4. Адсорбция на твердой поверхности	153
7.4.1. Особенности адсорбции на поверхности твердого тела.....	153
7.4.2. Математическое описание изотермы адсорбции. Теория и уравнение Ленгмюра.....	154
7.4.3. Теория полимолекулярной адсорбции. Уравнение Брунауэра — Эммета — Теллера.....	159

7.5. Адсорбция на пористых адсорбентах.....	163
7.5.1. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах	163
7.5.2. Потенциальная теория адсорбции Поляни	164
7.5.3. Теория объемного заполнения микропор	166
7.5.4. Капиллярная конденсация	168
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>172</i>
<i>Задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>173</i>
<i>Список дополнительной литературы.....</i>	<i>173</i>

Глава 8. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем..... 175

8.1. Молекулярно-кинетические (коллигативные) свойства свободнодисперсных систем.....	176
8.2. Осмотическое давление коллоидных растворов	177
8.3. Броуновское движение	179
8.3.1. Теоретическое описание броуновского движения. Уравнение Эйнштейна — Смолуховского	180
8.3.2. Экспериментальные подтверждения количественной теории броуновского движения. Определение постоянной Авогадро	183
8.4. Седиментация	184
8.4.1. Седиментационная устойчивость	184
8.4.2. Скорость оседания частиц под действием силы тяжести.....	186
8.4.3. Седиментационно-диффузионное равновесие	187
8.5. Седиментационный анализ	190
8.5.1. Седиментационный анализ в гравитационном поле.....	190
8.5.2. Седиментационный анализ в центробежном поле.....	191
8.5.3. Определение молекулярной массы белков методом ультрацентрифугирования.....	193
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>194</i>
<i>Задания для самостоятельной работы.....</i>	<i>195</i>
<i>Список дополнительной литературы.....</i>	<i>195</i>

Глава 9. Лиофильные и структурированные системы 196

9.1. Лиофильные дисперсные системы. Общая характеристика	197
9.2. Растворы высокомолекулярных соединений	199
9.2.1. Коллоидная химия высокомолекулярных соединений	199
9.2.2. Особенности строения молекул высокомолекулярных соединений	201
9.2.3. Растворение высокомолекулярных соединений	203
9.2.4. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений	207
9.2.5. Высокомолекулярные соединения как полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка.....	210
9.3. Поверхностно-активные вещества	212
9.3.1. Общая характеристика поверхностно-активных веществ	212
9.3.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных поверхностно- активных веществ	215
9.3.3. Гидрофильно-липофильный баланс	218
9.3.4. Моющее действие поверхностно-активных веществ	219

9.4. Структурированные системы	221
9.4.1. Образование гелей и студней	221
9.4.2. Свойства гелей и студней	222
Вопросы и задания для самоконтроля.....	225
Задания для самостоятельной работы.....	226
Список дополнительной литературы.....	226
Практикум	228
П.1. Дисперсные системы. Количественные характеристики дисперсных систем.....	228
П.2. Строение мицеллы лиофобного золя. Способы получения золей	232
П.3. Устойчивость и коагуляция золей.....	235
П.4. Электрокинетические явления	237
П.5. Адгезия и смачивание. Равновесие на искривленной границе раздела фаз	240
П.6. Адсорбция и адсорбционные свойства дисперсных систем	243
П.7. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	245
П.8. Седиментационная устойчивость дисперсных систем.....	248
Лабораторные работы	251
Л.1. Получение и свойства дисперсных систем	251
Л.2. Определение порогов коагуляции золей электролитами	257
Л.3. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза.....	261
Л.4. Изучение адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля	264
Л.5. Изучение адсорбции алифатического спирта на границе «раствор — воздух»	267
Л.6. Седиментационный анализ суспензии	271
Л.7. Определение молекулярной массы ВМС по вязкости растворов	278
Л.8. Определение изоэлектрической точки ВМС.....	280
Л.9. Изучение критической концентрации мицеллообразования ПАВ.....	283
Заключение	286
Литература	287

Предисловие

Коллоидная химия как самостоятельная дисциплина или как большой и значимый раздел дисциплины «Физическая химия» входит в образовательные программы по большинству естественнонаучных направлений высшего образования.

Издание составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом (ФГОС) высшего образования и адресовано студентам академического и прикладного бакалавриата, специалитета, слушателям курсов повышения квалификации и программ профессиональной переподготовки. Оно ориентировано на методическую поддержку лекционных, практических занятий и внеаудиторной работы студентов, может быть полезно преподавателям системы высшего и среднего профессионального образования и учителям.

Издание «Коллоидная химия» представляет собой современную учебную книгу, содержащую теоретические основы курса, практические примеры и практикум.

Учебный материал отобран в соответствии с программами учебных дисциплин «Коллоидная химия» и «Физическая химия» (раздел «Физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем»).

Успешное освоение содержания курса коллоидной химии основано на использовании и развитии базисных физико-химических знаний (химической термодинамики, теории растворов, электрохимии, кинетики), умений в планировании проведения физико-химического эксперимента, навыков математической обработки результатов, интерпретации и анализа данных. Интенсивное развитие современной теоретической физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем и ее прикладных аспектов потребует привлечения дополнительных источников актуальной информации и навыков работы с ними.

Поскольку коллоидную химию часто называют химией и физикой реальных тел, важным условием достижения результата обучения будет привлечение студентом собственного бытового и практикоориентированного образовательного опыта в области физики, биологии, экологии, химической технологии и других естественнонаучных дисциплин.

Учебник принципиально отличается от имеющихся прототипов гармоничным сочетанием необходимого объема и научного уровня основного материала, отражающего современную химию поверхностных явлений и дисперсных систем, с неформальным и продуктивным использованием ряда методико-педагогических приемов, способствующих развитию интереса к дисциплине, самостоятельности и творческой вовлеченности студентов в ее изучение. В соответствии с современным Федеральным

государственным образовательным стандартом учебник ориентирован на современные образовательные технологии и методики обучения, содействующие формированию общекультурных и профессиональных компетенций через обучение химии.

Учебник структурирован по главам с нелинейным изложением учебного материала. Для удобства навигации по тексту все элементы содержания имеют многоуровневую нумерацию.

Более 100 рисунков, помещенных в учебнике, помогают визуализировать понимание мира поверхностных явлений и дисперсных систем. Каждая глава помимо четко и обоснованно изложенного основного коллоидно-химического содержания включает следующие дидактические элементы:

1) ожидаемые результаты обучения в виде перечня формируемых компетенций, суммирующих, что именно будет знать, уметь студент, какой опыт он приобретет;

2) ориентация в главе — что именно студенты узнают, поймут и научатся делать (в отличие от п. 1 — в менее формальном описании);

3) предварительные требования для успешного изучения учебного материала главы — какие основные знания и умения потребуются для успешного овладения материалом;

4) интерактивные компоненты, которые предназначены для создания учебных ситуаций, где акцент переносится с овладения готовым знанием на его выработку. Современная образовательная ситуация требует внедрения в учебный процесс новых прогрессивных методов и форм обучения, основанных на продуктивном, интерактивном взаимодействии учащегося с образовательной средой. При изучении дисциплин точных наук, к которым относится коллоидная химия, достаточно сложно использовать те методы и приемы, которые изначально разрабатывались для учебных ситуаций и в которых несколько ответов на познавательный вопрос могут соперничать по степени истинности. Специально подобранный учебный материал и творческое отношение к учебной и преподавательской деятельности позволяют использовать методы обучения, направленные не только на получение знаний, но и на ориентацию в их проблемном поле, развитие системы ценностей, профессиональных позиций, своеобразного профессионального мироощущения студентов;

5) «кнопки перемотки» — ссылки на другие главы или параграфы (являются аналогами перекрестных электронных гиперссылок), обращение к которым поможет студенту легче ориентироваться в учебном материале, а также понять связи между разделами коллоидной химии;

6) тематические вставки («Исторический экскурс», «Мнение специалиста», «Вопросы практики»), которые содержат дополнительную информацию, связанную с историей науки, практическим использованием, особенностями отдельных поверхностных явлений или дисперсных систем, иллюстрируя их место и важность не только для химической науки, но и для понимания широкого круга явлений в быту, в природе, в деятельности людей различных профессий;

7) примеры, являющиеся своеобразным мостиком, связывающим теорию с практикой. Именно приложение теоретических знаний к решению

конкретных проблем наиболее часто вызывает у студентов затруднения. В примерах разбираются способы решения типичных количественных задач, поясняется применимость некоторых уравнений, оцениваются величины ответов. Примеры не только иллюстрируют учебный материал, но и развивают способность студента рассуждать с позиции химической науки. С рассуждениями и вычислениями, подобными приведенным в примерах, студенты будут встречаться в различных контекстах при дальнейшем изучении химии и в собственных химических исследованиях;

8) вопросы для самоконтроля, которые дают студентам возможность проверить понимание теоретического материала или готовность к его применению, решению определенного типа задач или проведению вычислений;

9) списки основной и дополнительной литературы, включающие не только учебные, но и научные издания, статьи в научных и образовательных журналах, электронные ресурсы;

10) задания для самостоятельной работы, которые в значительной мере ориентированы на подготовку к будущей профессиональной деятельности. Задания связаны как с внеаудиторным изучением рекомендованной учебной литературы по коллоидной химии, так и с самостоятельным поиском информации и фактов;

11) полезный и приятный бонус для студентов — каждый параграф или подпараграф заканчивается кратким резюме, что особенно востребовано при подготовке к зачету и экзамену.

В результате успешного освоения курса коллоидной химии студент должен:

знать

- виды и характеристики дисперсных систем;
- физико-химические свойства дисперсных систем;
- теоретические основы и модели поверхностных явлений;

уметь

- давать качественную и количественную характеристику дисперсных систем;
- качественно и количественно описывать свойства дисперсных систем;
- качественно и количественно описывать поверхностные явления;

владеть

- понятийно-терминологическим аппаратом в области коллоидной химии;
- навыками изучения дисперсных систем и поверхностных явлений;
- способами описания и классификации дисперсных систем;
- способами описания поверхностных явлений.

Надеемся, что в процессе изучения коллоидной химии студент проникнется словами Д. И. Менделеева: «Вопросы коллоидной химии должно считать передовыми и могущими иметь значение во всей физике и химии»¹ и что работа над курсом расширит научный кругозор студентов и обогатит их новыми естественнонаучными знаниями.

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. СПб., 1871.

Глава 1

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

После изучения главы 1 студент должен:

знать

- объекты изучения коллоидной химии;
- особенности коллоидного состояния вещества;
- роль Т. Грэма, И. Г. Борщова, П. П. Веймарна в становлении и развитии представлений о коллоидном состоянии вещества;
- причины особых свойств границы раздела фаз и возникновения поверхностных явлений;
- признаки дисперсных систем;
- основания для классификации дисперсных систем;
- важнейшие количественные характеристики дисперсных систем;

уметь

- различать поверхностные явления, вызванные стремлением системы к уменьшению удельной поверхностной энергии;
- на качественном уровне описывать основные поверхностные явления;
- приводить примеры дисперсных систем с различным агрегатным состоянием, дисперсной фазы и дисперсионной среды, связно- и свободнодисперсных систем, лиофильных и лиофобных, высоко-, средне- и грубодисперсных систем;
- выделять характерные размеры дисперсных систем;
- вычислять дисперсность, удельную поверхность и избыточную поверхностную энергию систем с известными характерными размерами;

владеть

- специальной терминологией коллоидной химии;
- навыками выделения классификационных признаков дисперсных систем по различным основаниям классификации;
- способами количественного описания дисперсных систем.

Изучив эту главу, вы:

- узнаете, почему физическую химию поверхностных явлений и дисперсных систем называют коллоидной химией, что изучает этот раздел химии и что такое коллоидное состояние вещества;
- познакомитесь с разнообразием дисперсных систем и особенностями границы раздела фаз;
- проследите возрастание роли поверхностных явлений с ростом дисперсности;
- научитесь описывать дисперсные системы и вычислять дисперсность и удельную поверхность.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- знаком с понятиями: раствор, фаза, гомогенная система, гетерогенная система, диффузия, осмос, энергия Гиббса, поверхностное натяжение;

- знает объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики и понимает смысл входящих в него величин;
- умеет вычислять площадь поверхности и объем простейших тел — куба, шара, цилиндра.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, советуем обратиться к соответствующим учебным пособиям по физической химии и математике.

1.1. Введение в физическую химию поверхностных явлений и дисперсных систем

1.1.1. Возникновение науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Коллоидная химия. Коллоидные растворы

Современная физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем как самостоятельный раздел науки выросла из коллоидной химии, и эти названия часто используют как синонимы. Саму коллоидную химию определяют как науку о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Причина некоторого несоответствия названия и содержания кроется в истории возникновения дисциплины.

Своим названием коллоидная химия обязана шотландскому химику Томасу Грэму, который в 1860-х гг. использовал термин «коллоид» (от греч. *kolla* — клей) при описании клееподобных «псевдорастворов» крахмала, желатина, альбумина, на необычные свойства которых и ранее обращали внимание.

Исторический экскурс

Т. Грэм закономерно считается основоположником коллоидной химии, однако он известен и другими научными достижениями. Так, исследуя разные формы фосфорной кислоты, он ввел в химию представление о многоосновных кислотах. Также он обнаружил существование кристаллизационной воды во многих соединениях, установил, что скорость диффузии в газах обратно пропорциональна квадратному корню из его плотности (закон Грэма). Распространив методы исследования диффузии газов через пористые перегородки на жидкости, Грэм подробно описал явление осмоса.

В многочисленных опытах с самыми разными растворами внимание Грэма привлекли вещества особого типа, которые он назвал *коллоидами*, а обладающие особыми свойствами растворы этих веществ — *коллоидными растворами*.

Оказалось, что растворенные в воде коллоиды не проходят через тонкопористую мембрану из пергамента, в отличие от растворов, например, соли или сахара. Эта особенность была положена в основу диализа (от греч. *dialysis* — отделение) — способа очистки коллоидного раствора от примесей. Прибор для проведения диализа (диализатор) представляет собой разделенный мембраной сосуд, в одной части которого находится подвергаемый очистке коллоидный раствор, а в другой — растворитель. При последовательной смене растворителя можно практически полностью удалить из коллоидного раствора низкомолекулярные вещества.

Вопросы практики

Явление диализа лежит в основе гемодиализа — метода очистки крови в аппаратах «искусственная почка». В таких аппаратах через специальную мембрану кровь очищается от токсинов и продуктов распада — электролитов, мочевины, мочевой кислоты. Мембраны для гемодиализа изготавливают из полиамида, полиарилетерсульфона, поливинилпирролидона, купрофана и других современных материалов.

Теперь нет сомнений, что способность проходить через поры мембраны определяется размером частиц, но Грэм полагал, что было более глубокое различие между обычными, как правило, кристаллизующимися при упаривании раствора веществами и коллоидами, которые не удавалось выделить в виде кристаллов. По способности диффундировать через мембрану и образовывать кристаллы все вещества были разделены им на два класса — *коллоиды и кристаллоиды*.

Вскоре, однако, было показано, что одно и то же вещество в зависимости от условий может обладать свойствами коллоида или кристаллоида. Например, при растворении NaCl в воде образуется истинный раствор (NaCl — «кристаллоид»), а при растворении NaCl в бензоле — коллоидный раствор (NaCl — «коллоид»); канифоль в спирте образует истинный раствор, а в воде — коллоидный.

Напомним, что под истинным раствором понимают гомогенную систему, состоящую из растворителя и растворенного вещества, причем растворенное вещество представлено в виде отдельных молекул, ионов или атомов. Подавляющее большинство растворов, с которыми вы встречаетесь при изучении химии, — истинные.

Кроме способности к диализу были отмечены еще некоторые *особенности коллоидных растворов* по сравнению с истинными растворами:

- низкая скорость диффузии;
- практически не определяемое осмотическое давление;
- рассеяние света (опалесценция);
- образование осадка при добавлении небольших количеств солей, не взаимодействующих с растворенным веществом (коагуляция);
- способность к передвижению коллоидных частиц в электрическом поле (электрофорез).

Интерактивный компонент

Какую информацию о коллоидных частицах можно получить, проанализировав свойства коллоидных растворов?

Интерпретация свойств представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Обсуждение свойств коллоидных частиц

Свойства	Интерпретация	
Способность к диализу	Коллоидные частицы не проходят в поры мембраны, в отличие от обычных малых молекул	Коллоидные частицы крупнее обычных молекул
Низкая скорость диффузии	Коэффициент диффузии обратно пропорционален радиусу частицы	

Свойства	Интерпретация	
Практически не определяемое осмотическое давление	Осмотическое давление пропорционально молярной концентрации. Реальная концентрация коллоидных частиц значительно меньше формальной концентрации растворенного вещества	Коллоидные частицы представляют собой ассоциаты из большого числа малых молекул
Рассеяние света	Рассеяние света происходит, если размер частиц в среде меньше длины световой волны или соизмерим с ней. Длина волны видимого света 400—750 нм	Размер частиц в коллоидных растворах меньше длины световой волны или соизмерим с ней
Коагуляция	Выпадение осадка при добавлении веществ, не взаимодействующих с растворенным веществом, вызвано не химическими, а физическими изменениями	Частицы имеют тенденцию к укрупнению. Коллоидные системы термодинамически неустойчивы
Передвижение частиц в электрическом поле	В электрическом поле перемещаются заряженные частицы. Коллоидный раствор в целом электронейтрален	Коллоидная частица может приобрести заряд в результате взаимодействия с растворителем

Резюме

Частицы в дисперсных системах (коллоидных растворах) имеют размер 1—1000 нм, склонны к укрупнению, могут иметь электрический заряд.

1.1.2. Коллоидное состояние вещества

Исследуя свойства и строение «коллоидных веществ, участвующих в образовании растительных и животных организмов», современник Т. Грэма русский ботаник и химик, профессор Киевского университета И. Г. Борщов опроверг деление веществ на коллоиды и кристаллоиды, указав, что коллоидные частицы являются «большими сложными молекулами» особой кристаллической структуры, состоящими из кристаллов очень незначительной величины («Журнал русского химического общества», 1869).

◀ О предложении Т. Грэма разделить все вещества на коллоиды и кристаллоиды см. в подпараграфе 1.1.1.

Борщов утверждал, что *возможно существование одного и того же вещества в кристаллической и коллоидной формах.*

Поскольку одно и то же вещество может обладать свойствами как коллоида, так и кристаллоида, в зависимости от растворителя образуя или истинный, или коллоидный раствор, понятие о коллоидах как об особом классе химических веществ сменилось представлением о *коллоидном состоянии вещества*, впервые сформулированным профессором Петербургского горного института П. П. фон Веймарном.

Многочисленными экспериментами Веймарн подтвердил и развил исследования Борщова, показав, что при определенных условиях каждое вещество может находиться в коллоидном состоянии и о коллоидах можно говорить как о твердых, жидких, газообразных, растворимых и нерастворимых веществах.

На первый план Веймарн выдвигал понятие *дисперсного состояния вещества*, предлагая вообще отказаться от термина «коллоид» и заменить его на понятие «дисперсоид», а коллоидную химию называть дисперсоидологией.

Изучение свойств коллоидных растворов разнообразных веществ позволило установить фундаментальный принцип универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества.

Исторический экскурс

За исследование «Коллоидное состояние как общее свойство материи» (1911) П. П. фон Веймарн получил от Русского физико-химического общества премию имени академика Н. Н. Бекетова.

Традиционно в естествознании сначала рассматривается вещество (однокомпонентная система) в твердом, жидком или газообразном состоянии, представляющее собой отдельную фазу, затем рассматриваются фазовые переходы, затем растворы — многокомпонентные гомогенные системы, в которых одно вещество распределено в другом на уровне отдельных молекул. С появлением коллоидной химии стало очевидным наличие «промежуточного» состояния вещества между его состоянием в объеме фазы и в растворе — а именно коллоидного, или дисперсного, состояния (рис. 1.1).

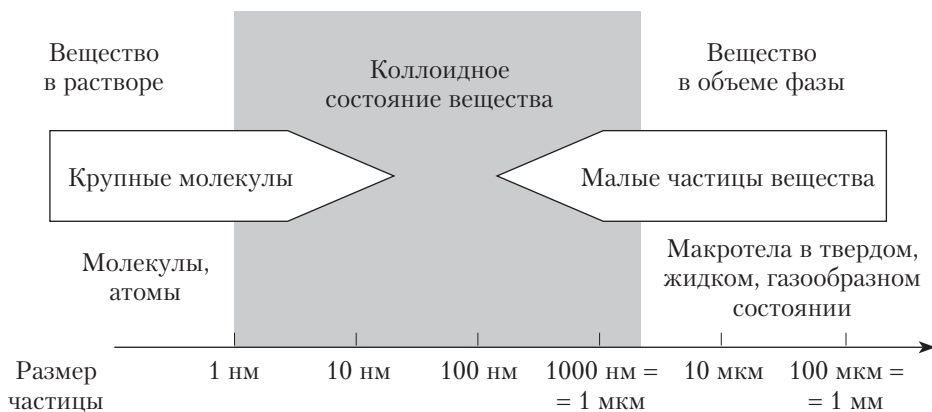


Рис. 1.1. Коллоидное состояние вещества — промежуточное между состоянием в растворе и в объеме фазы

Коллоидное состояние вещества характерно для частиц малых размеров в коллоидных растворах (золях), аэрозолях, капелек в эмульсиях, тонких пленок, волокон, капилляров, т.е. для *дисперсных систем*.

►► Дисперсные системы и их виды обсуждаются в параграфе 1.4.

В дисперсных системах вещество так или иначе раздроблено до некоторых очень малых размеров, сохраняя при этом свойства фазы.

Интерактивный компонент

До какого предела можно измельчить вещество так, чтобы оно сохраняло свойства фазы?

Для сохранения фазовых свойств необходимо, чтобы молекулы вещества существовали не только на поверхности, но и в объеме фазы. В качестве модели рассмотрим частицу вещества, имеющую форму куба с длиной ребра a (рис. 1.2). Предположим, что расстояние между центрами молекул составляет 0,3 нм (для сравнения — размер молекулы воды 0,28 нм).

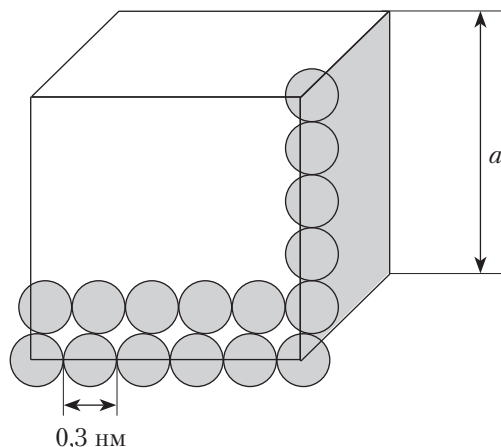


Рис. 1.2. Модель коллоидной частицы при определении предела измельчения вещества

Проследим, как по мере уменьшения размера кубической частицы изменяется доля молекул, принадлежащих границе раздела фаз. Для этого нужно оценить общее число молекул в частице и число молекул на ее поверхности. При вычислении числа молекул на поверхности обратите внимание на то, чтобы молекулы на 12 ребрах и 8 вершинах куба были учтены только один раз. Суть оценочных расчетов ясна из данных табл. 1.2.

Таблица 1.2

Вычисление доли молекул, принадлежащих границе раздела фаз

Размер частицы a , м	Число молекул по ребру $n = a/(3 \cdot 10^{-10})$	Общее число молекул в частице $n_{\text{общ}} = n^3$	Число молекул на поверхности $n_s = 6n^2 - 12n + 8$	Доля поверхностных молекул $(n_s/n_{\text{общ}}) \times 100\%$
$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-10} = 10^4$	10^{12}	$\approx 6 \cdot 10^8$	0,06
$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}/3 \cdot 10^{-10} = 10^3$	10^9	$\approx 6 \cdot 10^6$	0,6
10^{-7}	$10^{-7}/3 \cdot 10^{-10} \approx 3,3 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^7$	$\approx 6,6 \cdot 10^5$	1,8

Размер частицы a , м	Число молекул по ребру $n = a/(3 \cdot 10^{-10})$	Общее число молекул в частице $n_{\text{общ}} = n^3$	Число молекул на поверхности $n_s = 6n^2 - 12n + 8$	Доля поверхностных молекул $(n_s/n_{\text{общ}}) \times 100\%$
$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}/3 \cdot 10^{-10} = 10^2$	10^6	$\approx 5,8 \cdot 10^4$	6
10^{-8}	$10^{-8}/3 \cdot 10^{-10} \approx 33$	$3,6 \cdot 10^4$	6146	17
$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}/3 \cdot 10^{-10} = 10$	1000	488	48
10^{-9}	$10^{-9}/3 \cdot 10^{-10} \approx 3$	27	26	96

Таким образом, в частицах размером 10 нм (10^{-8} м) около 17% молекул находятся на границе раздела фаз, тогда как в частицах размером 1 нм практически все молекулы принадлежат поверхности, дальнейшее измельчение дисперсной фазы ведет к исчезновению границы раздела фаз.

Приведенные расчеты являются ориентировочными, однако *эта простая модель позволяет сделать вывод о минимальном размере коллоидных частиц (1 нм), когда почти все молекулы вещества принадлежат поверхности.*

На передовой линии науки

Представления о коллоидном состоянии вещества закладывают основы *нанохимии* — науки о материалах будущего. Термины «наночастицы» и «наносистемы» стали использовать для обозначения частиц наноразмеров — от 1 до 100 нм — после введения системы единиц СИ, т.е. намного позже, чем появились термины «коллоидные частицы» и «коллоидные системы». В современной химии стали возможными методы синтеза, с помощью которых система может быть «нарезана» на частички, имеющие размеры в области нанометров. Это дает возможность изготавливать высокоэффективные катализаторы или, например, нанокapsулы для целенаправленной доставки лекарственных препаратов непосредственно к очагу заболевания.

Измельчение вещества приводит к увеличению площади поверхности, поэтому в высокодисперсных системах, в том числе в коллоидных растворах, *значительная часть вещества (до 50%) принадлежит поверхности*. Молекулы на поверхности обладают *избытком энергии* по сравнению с молекулами в объеме фаз, что придает веществу в поверхностных слоях специфические свойства и приводит к *возникновению поверхностных явлений*. Вещества в поверхностных слоях обладают измененными физическими и химическими свойствами по сравнению с объемными фазами.

►► О поверхностной энергии и поверхностных явлениях см. в параграфах 1.2, 1.3 и подробнее в гл. 4—7.

Повторим, что в гетерогенной дисперсной (коллоидной) системе велика доля вещества *в поверхностном состоянии*. В результате вклад поверхностных свойств в общие свойства реального тела может оказаться столь значи-

тельным, что приведет к появлению нового качества. Наглядным примером этого может служить образование тумана или облаков из воды. Поверхностное состояние вещества характерно не только для дисперсных систем, но и для любых реальных тел, имеющих поверхность, оно универсально.

Резюме

Коллоидное состояние вещества — состояние, характеризующее особыми свойствами вещества на границе раздела фаз. Сегодня чаще говорят не о коллоидном, а о дисперсном или поверхностном состоянии вещества.

1.1.3. Объекты изучения физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем

Выделим два важнейших признака объектов изучения физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем (современной коллоидной химии) — *гетерогенность* и *дисперсность*.

Гетерогенность, т.е. наличие двух или более фаз, определяет существование в системе границы раздела, обладающей избыточной по сравнению с объемом энергией, и, как следствие, проявление особых свойств и явлений на поверхности.

►► Об особых свойствах границы раздела фаз и избыточной поверхностной энергии см. в параграфе 1.2.

Дисперсность (от лат. *dispersus* — рассеянный, рассыпанный) как мера раздробленности фазы определяет величину поверхности и вклад поверхностных свойств в общие свойства системы.

Золи, порошки, суспензии, аэрозоли, эмульсии, волокнистые, слоистые, пористые материалы представляют собой *дисперсные гетерогенные системы* — наиболее типичные объекты современной коллоидной химии, поскольку в них проявляется все многообразие поверхностных явлений, формирующих важнейшие свойства реальных тел.

С ростом дисперсности в них увеличивается доля молекул, принадлежащих поверхности, и, соответственно, доля вещества в коллоидном состоянии. В дисперсных системах с очень большой по сравнению с макрообъектами площадью поверхности раздела фаз поверхностная энергия столь велика, что порождает новые свойства и качества, которые характерны лишь для дисперсных систем.

Избыток поверхностной энергии существует на любой межфазовой поверхности. Если рассматриваются свойства *поверхности*, то объектом коллоидной химии может быть любое тело независимо от размера. И с этой точки зрения название «физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем» более точно отвечает объектам изучения, чем «коллоидная химия».

◄◄ О коллоидном состоянии вещества см. в подпараграфе 1.1.2.

Растворы высокомолекулярных соединений занимают особое место. Коллоидные растворы ВМС, многие из которых изучал Т. Грэм в эпоху зарождения коллоидной химии, обладают высокой дисперсностью (размер

макромолекул 10^{-9} — 10^{-7} м) и проявляют многие свойства коллоидных растворов, но состояние вещества в виде отдельных молекул не позволяет выделить поверхность раздела фаз. В связи с отсутствием признака гетерогенности в 1930-х гг. растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) были исключены из объектов коллоидной химии. Тем не менее свойства растворов ВМС рассматриваются как составная часть физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

►► О свойствах растворов ВМС пойдет речь в гл. 9.

Также уникальными свойствами обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые могут образовывать и истинные, и коллоидные растворы, а также находиться на поверхности раздела фаз в виде адсорбционного слоя.

►► О состоянии ПАВ в адсорбционном слое см. в параграфе 7.3, о коллоидных ПАВ — в параграфе 9.5.

Резюме

Основными объектами изучения современной коллоидной химии являются дисперсные гетерогенные системы, поверхностные слои на границе раздела фаз независимо от их протяженности, высокомолекулярные соединения и поверхностно-активные вещества.

1.2. Особые свойства границы раздела фаз

1.2.1. Поверхностная энергия

Поверхность границы раздела фаз обладает особыми свойствами по сравнению с объемами фаз.

В объеме фазы силы взаимного притяжения, действующие на молекулу со стороны соседних молекул, скомпенсированы во всех направлениях, их равнодействующая равна нулю (рис. 1.3, а). Молекула находится в состоянии энергетического равновесия.

На границе раздела фаз, например на поверхности жидкости, молекула испытывает неодинаковое притяжение со стороны каждой из фаз. На границе «жидкость — воздух» притяжение будет сильнее со стороны жидкости, и молекула будет «втягиваться» внутрь жидкости (рис. 1.3, б). В любом случае силы, действующие на молекулу, находящуюся на границе раздела фаз, не уравновешены. Равнодействующая сил притяжения перпендикулярна границе раздела фаз и, как правило, направлена в сторону более полярной фазы.

Таким образом, молекула на границе раздела фаз обладает избытком энергии (положительным или отрицательным) по сравнению с молекулой в объеме; следовательно, вся поверхность раздела фаз обладает *избытком энергии по сравнению с объемом фазы*. Поэтому поверхностную энергию часто называют *избыточной*.

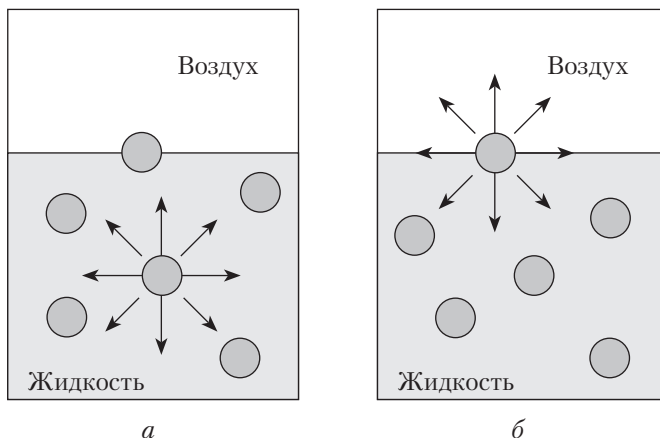


Рис. 1.3. Образование избыточной поверхностной энергии:

а — молекула в объеме; *б* — молекула на границе фаз

Поверхностная энергия — результат некомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия в соседних фазах.

Полную избыточную поверхностную энергию всей дисперсной системы G можно выразить через удельную поверхностную энергию σ и площадь границы раздела фаз S :

$$G = \sigma S,$$

размерность: $[\text{Дж}] = [\text{Дж}/\text{м}^2] \cdot [\text{м}^2]$.

►► Об удельной поверхностной энергии, о поверхностном натяжении и об их соотношении см. в подпараграфе 1.2.2.

Из этого уравнения следует, что избыток поверхностной энергии в системе может быть снижен двумя путями — за счет снижения σ или за счет уменьшения S .

►► О путях снижения избыточной поверхностной энергии см. в параграфе 1.3.

Резюме

Поверхностная энергия — результат некомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия в соседних фазах гетерогенной системы.

1.2.2. Удельная поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Поверхностную энергию в расчете на единицу площади поверхности называют *удельной поверхностной энергией*. Удельная поверхностная энергия σ $[\text{Дж}/\text{м}^2]$ — фактор интенсивности поверхностной энергии.

◄◄ О поверхностной энергии см. в подпараграфе 1.2.1.

На практике понятие «удельная поверхностная энергия» часто заменяют понятием «поверхностное натяжение», используя их как эквивалентные.

Понятие «поверхностное натяжение» возникло в естествознании раньше, чем развилась термодинамика поверхностных явлений. Поверхностное натяжение σ [Н/м] рассматривается как стягивающая жидкость *сила*, направленная по касательной к поверхности (тангенциально), рассчитанная на единицу длины периметра. Для границы раздела «жидкость — воздух» эту величину традиционно называют поверхностным натяжением, для границы раздела «жидкость — жидкость» — пограничным натяжением, для границы двух конденсированных фаз — межфазным натяжением.

Возникновение избыточной поверхностной энергии и стягивающей силы объясняется в обеих трактовках (энергетической и силовой) одной и той же причиной — нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз: поверхностные молекулы, обладая избыточной энергией, стремятся уйти внутрь конденсированной фазы, тем самым сокращая поверхность.

Значения σ в энергетическом и силовом выражениях совпадают для индивидуальных веществ и близки для многокомпонентных систем. Размерности этих величин:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Удельная} & & & & & & \text{Поверх-} \\ \text{поверхностная} & \sigma = & \frac{\text{энергия}}{\text{площадь}} = & \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = & \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \text{м}} = & \frac{\text{Н}}{\text{м}} = & \frac{\text{сила}}{\text{длина}} = \sigma \\ \text{энергия} & & & & & & \text{ностное} \\ & & & & & & \text{натяжение} \end{array}$$

Резюме

Удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) — поверхностная энергия в расчете на единицу площади поверхности.

1.3. Краткий обзор поверхностных явлений

Наличие границы раздела фаз приводит к появлению в системе избыточной поверхностной энергии и, как следствие, термодинамической неустойчивости, что является причиной особых свойств поверхности и порожаемых ими поверхностных явлений.

Более устойчивым состоянием системы является состояние с меньшей энергией, поэтому дисперсная система будет стремиться к снижению поверхностной энергии.

◀◀ О поверхностной энергии см. в подпараграфе 1.2.1.

Повторим, что полная избыточная поверхностная энергия дисперсной системы G зависит от удельной поверхностной энергии σ и площади границы раздела фаз S : $G = \sigma S$.

Снижение полной избыточной поверхностной энергии G может быть реализовано двумя основными путями:

- 1) уменьшением поверхности раздела фаз;
- 2) уменьшением удельной поверхностной энергии σ .

В соответствии с этими путями все поверхностные явления в дисперсных системах можно разделить на две группы.

Первая группа — поверхностные явления как результат самопроизвольного *уменьшения поверхности раздела фаз S* (рис. 1.4):

- образование *сферической поверхности* частицы, так как по сравнению с частицами другой формы они обладают минимальной поверхностью. Капли жидкости самопроизвольно принимают форму сферы в отсутствие силы тяжести или в эмульсиях, если плотности жидкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды одинаковы;

- образование идеально *гладкой поверхности* (на границе раздела «жидкость — газ»);

- самопроизвольное *укрупнение частиц* дисперсной фазы. Слипание мелких частиц твердой дисперсной фазы в более крупные называют *коагуляцией*. Слияние мелких капель или пузырьков в жидкой дисперсионной среде называют *коалесценцией*;

►► Коагуляция обсуждается в гл. 4.

- изотермическая перегонка — принудительное испарение мелких капель или частиц с образованием более крупных. В отличие от коагуляции или коалесценции при изотермической перегонке укрупнение частиц происходит не механическим слипанием, а через испарение.

►► Об изотермической перегонке см. в параграфе 6.5.

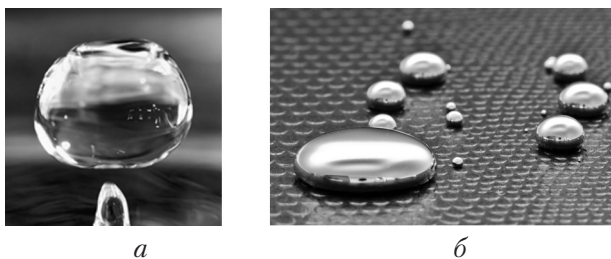


Рис. 1.4. Поверхностные явления как результат самопроизвольного уменьшения поверхности раздела фаз:

а — сферическая поверхность жидкости; б — образование идеально гладкой поверхности и слияние мелких капель жидкости

Вторая группа — поверхностные явления как результат *уменьшения удельной поверхностной энергии σ* в ходе процессов, протекающих на поверхности раздела фаз (рис. 1.5):

- изменение концентрации вещества на границе раздела фаз (*адсорбция*);

►► Явлению адсорбции посвящена гл. 7.

- определенная *ориентация полярных* молекул, ионов в поверхностном слое и, как результат, образование двойного электрического слоя и возникновение процессов, вызванных наличием электрического заряда (коагуляция зольей электролитами, электрокинетические явления);

►► Электрокинетические явления описаны в гл. 5.

- межфазное взаимодействие между поверхностями фаз при их молекулярном контакте (*адгезия, смачивание*);
- изменение профиля жидкости у твердой поверхности — образование мениска (*капиллярные явления*);

►► Об адгезии, смачивании и капиллярных явлениях см. в гл. 6.

- *тепловые эффекты*, которые связаны с образованием новой поверхности раздела фаз или сопутствуют другим поверхностным явлениям.

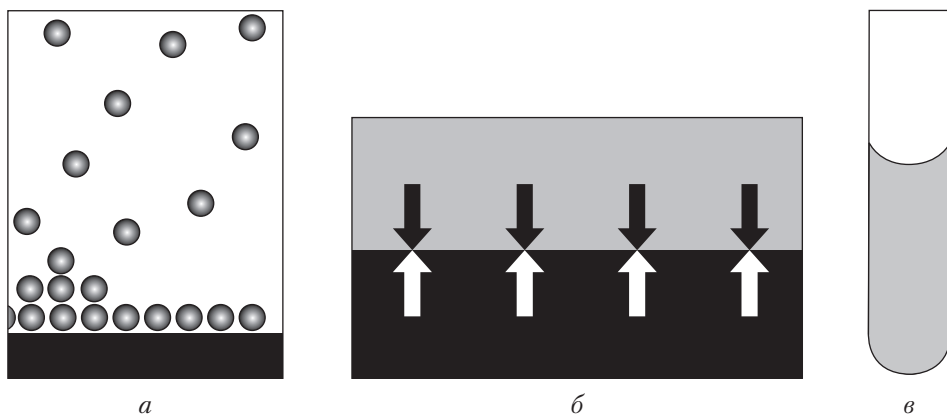


Рис. 1.5. Поверхностные явления как результат уменьшения удельной поверхностной энергии:

а — схематическое изображение адсорбции; *б* — пример адгезии (склеивание);
в — изменение профиля жидкости у твердой поверхности (образование мениска)

Вопросы практики

Разнообразные поверхностные явления учитываются и используются в различных областях деятельности человека.

Так, адгезия и смачивание играют определяющую роль при изготовлении и нанесении покрытий и красок, гидрофобизации материалов.

Адсорбция лежит в основе процессов очистки воздуха и жидкостей, а адсорбция белков и липидов — важнейшая стадия в функционировании клеточных мембран.

В природных и биологических процессах важную роль играют явления, связанные с существованием электрического заряда на границе раздела фаз: например, оседание капель дождя и перемещение облаков приводят к грозovým разрядам.

На передовой линии науки

Новые направления исследования поверхностных явлений и их использования связаны с развитием микроэлектроники, космонавтики, биотехнологии, мицеллярного катализа, с разработкой биомембран, биологически совместимых материалов и пр.

Резюме

Поверхностные явления — результат стремления системы к уменьшению избыточной поверхностной энергии.

1.4. Общая характеристика дисперсных систем

1.4.1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная система состоит как минимум из двух фаз. Сплошную непрерывную фазу (растворитель) называют *дисперсионной средой*, раздробленную фазу (растворенное вещество) — *дисперсной фазой*. Фазы должны быть взаимно нерастворимы.

Приняты условные обозначения дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз в формате «фаза/среда», например обозначение Т/Ж означает, что твердая дисперсная фаза распределена в жидкой дисперсионной среде.

Обе фазы (дисперсионная среда и дисперсная фаза) могут находиться в различных агрегатных состояниях, образуя восемь сочетаний, представленных в табл. 1.3. Девятое сочетание «газ — газ» не соответствует дисперсной системе, так как при обычных условиях газы неограниченно смешиваются, не образуя границы раздела.

Слово «золь» сначала являлось синонимом коллоидного раствора, а затем распространилось и на другие высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой. Поэтому коллоидный раствор мелкоизмельченного металлического золота называют золем золота, а йодистого серебра — золем йодистого серебра. В зависимости от природы дисперсионной среды различают *гидрозоли* (Т/Ж), если дисперсионной средой является вода; *аэрозоли* (Т/Г), если дисперсионная среда — воздух; *твердые золи* (Т/Т), если дисперсионная среда — твердая. Так, золь золота в воде — гидрозоль, а дым — аэрозоль. Золи иногда трудно классифицировать по агрегатному состоянию дисперсной фазы.

Эмульсии (Ж/Ж) образуются двумя несмешивающимися жидкостями. Обычно одной из фаз в эмульсиях является вода. Примерами эмульсий могут служить молоко, майонез, эмульсия бензола в воде. Системы Ж/Т называют твердыми эмульсиями.

Пены состоят из ячеек, заполненных газом и отделенных друг от друга пленками очень малой толщины (жидкими или твердыми). К жидким пенам относятся мыльная пена, муссы и др., к твердым — пемза, пенопласты.

Таблица 1.3

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Системы	Примеры
Твердое вещество	Жидкость	Т/Ж	Золи, суспензии, пасты	Химические осадки, пасты, краски, дно водоемов
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии	Нефть, молоко, кремы
Газ	Жидкость	Г/Ж	Пены	Мыльные, флотационные пены, газированные напитки

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Системы	Примеры
Твердое вещество	Твердое вещество	Т/Т	Твердые золи, сплавы	Минералы, сплавы, строительные и композиционные материалы
Жидкость	Твердое вещество	Ж/Т	Твердые эмульсии, капиллярно-пористые тела	Влажные почвы и строительные материалы, древесина, жемчуг
Газ	Твердое вещество	Г/Т	Твердые пены, пористые тела	Адсорбенты, катализаторы, пенопласты, пемза, пенобетон, хлеб
Твердое вещество	Газ	Т/Г	Аэрозоли, порошки	Дым, пыль, песок, мука
Жидкость	Газ	Ж/Г	Туман	Облака, туман, спрей

Системы, попадающие по этой классификации в один и тот же класс, могут различаться по другим признакам: по размеру частиц, по взаимодействию между частицами, по взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Например, к системам типа Т/Ж относятся и суспензии с частицами размером 10^{-6} — 10^{-3} м, и золи с частицами размером 10^{-9} — 10^{-7} м, а также пасты и гели, представляющие собой структурированные системы.

Резюме

Дисперсные системы можно разделить на классы (золи, эмульсии, пены и т.д.) в соответствии с агрегатным состоянием дисперсной фазы и дисперсионной среды.

1.4.2. Классификация дисперсных систем по взаимодействию между частицами

По взаимодействию между частицами системы делятся на свободнодисперсные и связнодисперсные.

К *свободнодисперсным* относят системы, в которых частицы дисперсной фазы свободны, могут независимо друг от друга перемещаться в дисперсионной среде. Такие системы обладают свойствами жидкости, например текучестью. Примеры свободнодисперсных систем — золи, суспензии, аэрозоли.

В *связнодисперсных (структурированных)* системах частицы связаны между собой межмолекулярными силами, образуя трехмерную пространственную структуру (рис. 1.6). К таким системам относят гели, студни, пасты, концентрированные эмульсии, пены. Структурированные (связнодисперсные) системы могут проявлять структурно-механические свойства и твердого тела, и жидкости.

►► О структурированных дисперсных системах см. в параграфе 9.4.

Образование связей между свободными частицами и формирование структуры каркаса связнодисперсной системы обсуждается в терминах перехода золь — гель.

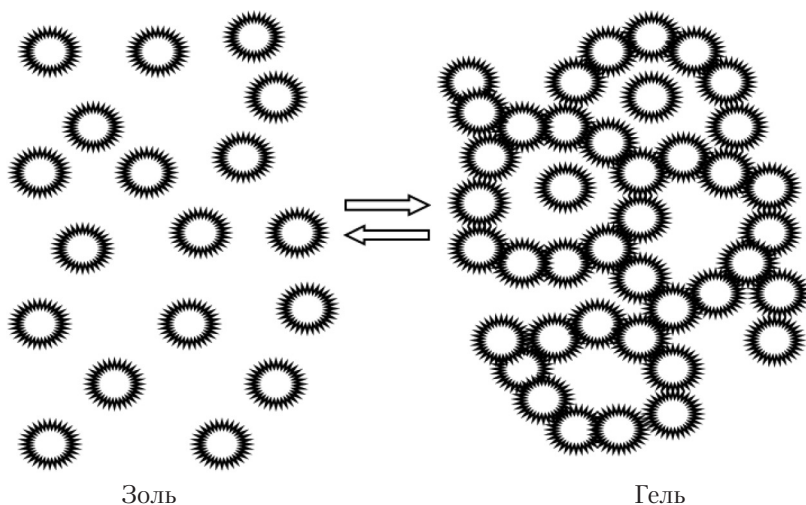


Рис. 1.6. Схема расположения частиц в свободно- и связнодисперсных системах

К связнодисперсным системам иногда относят и системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы также не могут свободно перемещаться, но по иной причине, чем в гелях.

Резюме

По взаимодействию между частицами дисперсной фазы различают свобододисперсные (золи, эмульсии) и связнодисперсные системы (гели).

1.4.3. Классификация дисперсных систем по размерам дисперсной фазы

По размерам частиц дисперсной фазы выделяют высоко-, средне- и грубодисперсные системы (10^{-9} — 10^{-7} , 10^{-7} — 10^{-5} и более 10^{-5} м соответственно). Такое разделение не является формальным, как могло бы показаться на первый взгляд, а отражает влияние дисперсности на свойства системы. Дробление вещества приводит к увеличению площади границы раздела фаз и возрастанию доли поверхностных молекул.

«Увеличение доли поверхностных молекул при дроблении обсуждалось в подпараграфе 1.1.2.

Приведенная на рис. 1.7 схема подчеркивает влияние площади границы раздела фаз (удельной поверхности) на вклад поверхностных свойств в свойства дисперсной системы в целом.

» Об удельной поверхности см. в параграфе 1.5.3.

Высокодисперсные системы называют золями, а золи типа Т/Ж — коллоидными растворами. Они проявляют ряд свойств, присущих только этому

классу систем, — рассеяние света, некоторые молекулярно-кинетические свойства. Частицы таких размеров видны только в ультрамикроскоп или электронный микроскоп. Примерами высокодисперсных систем служат золи (золи золота и серебра — 5–50 нм), некоторые вирусы (вирус гриппа — 100 нм, вирус ящура — 10 нм), частицы дыма при сгорании древесного угля (30–40 нм), тонкие поры активированного угля (1–10 нм). Удельная поверхность высокодисперсных систем может превышать 100 м²/г.

►► Оптические свойства и оптические методы исследования дисперсных систем описаны в гл. 3, молекулярно-кинетические — в гл. 8.

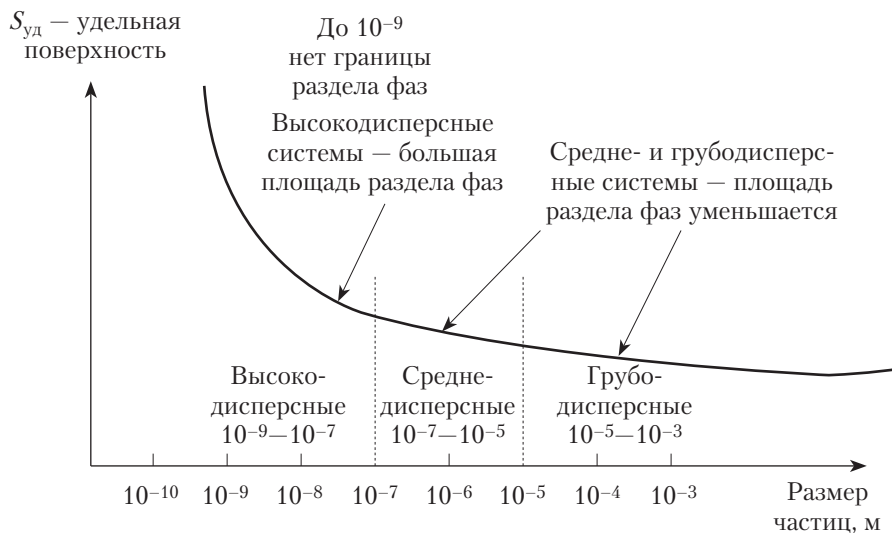


Рис. 1.7. Классификация дисперсных систем по размерам

Ведущие ученые в области коллоидной химии всегда понимали принципиальную важность систематического изучения систем с малыми размерами частиц, однако до середины XX в. экспериментальные методы не были достаточными для выяснения строения высокодисперсных частиц. Возможно, именно это обстоятельство способствовало смещению пика исследований в сторону дисперсных систем с более крупными частицами. Появление высокоразрешающих методов изучения строения веществ (ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронная и атомно-силовая микроскопия и ряд других) позволило перейти к систематическому исследованию строения и свойств высокодисперсных систем.

Частицы *среднедисперсных* систем размером $10^{-7} - 10^{-5}$ м видны в обычный оптический микроскоп, но неразличимы невооруженным глазом. Среднедисперсными системами являются эритроциты крови человека размером 7 мкм, грунт (1–50 мкм), растворимый кофе (10 мкм), мука (1–30 мкм), молоко (около 80 мкм). Удельная поверхность составляет десятки квадратных метров на грамм.

Грубодисперсные системы с размерами частиц свыше 10^{-5} м (десятые доли миллиметра) видны невооруженным глазом, их удельная поверхность

невелика и поверхностные явления в таких системах проявляются в малой степени. Грубодисперсные системы склонны к седиментации (оседанию частиц). К грубодисперсным системам относятся почва, строительные смеси, штукатурки, многие пищевые продукты — сахарный песок, крупы.

►► Седиментация частиц грубодисперсных систем описана в параграфах 8.4 и 8.5.

Дополнительными основаниями для классификации дисперсных систем по размерам являются следующие.

Наличие частиц одного или разных размеров. Системы с частицами одного размера называют *монодисперсными*, они встречаются не слишком часто, такие системы можно приготовить искусственно (рис. 1.8). Бывают бидисперсные системы (содержащие частицы двух размеров). Подавляющее большинство коллоидных систем *полидисперсно*, т.е. содержит частицы разных размеров.

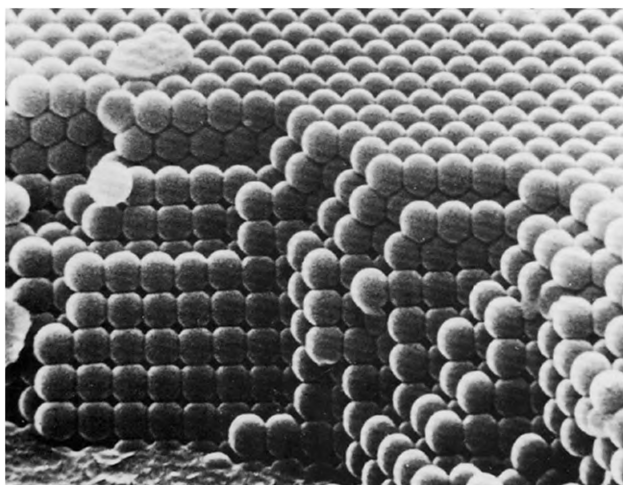


Рис. 1.8. Частицы искусственного латекса (монодисперсная трехмерная система)

Число характерных размеров. Если вещество дисперсной фазы раздроблено на отдельные «объемные» частицы с тремя соразмерными измерениями — длиной, шириной и высотой, то такую систему называют *трехмерной*. Частицы в трехмерной системе могут иметь самую разную форму — от сферических капелек в эмульсиях до сложных форм частичек кристаллов в снежинках. В *двумерной* системе дисперсная фаза образует волокна, нити, капилляры (рис. 1.9). *Одномерные* системы — это поверхностные пленки.

Мнение специалиста

По мнению В. В. Старостина, классификация дисперсных частиц по числу характерных размеров важна не только с формальной точки зрения. Геометрия частиц существенно влияет на характер зависимостей, связывающих физические параметры. Так, показатель степени при расстоянии в законах тяготения Ньютона и электростатического взаимодействия Кулона в случае трехмерного пространства равен -2 , а в случае

двумерного он имеет значение -1 . Различается и характер зависимости теплоемкости C_V трех-, дву- и одномерных объектов от температуры (Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологий. М. : Бином, 2012. С. 14—16).

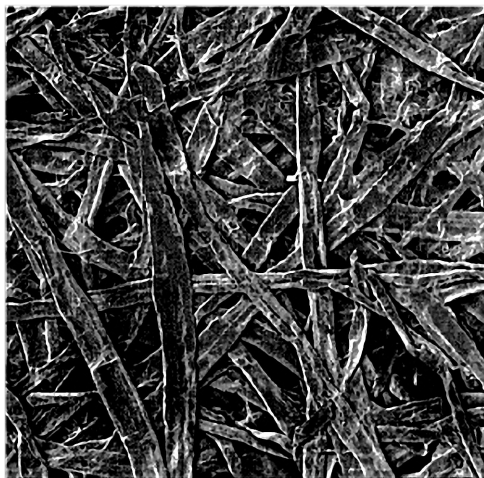


Рис. 1.9. Волокна древесины (полидисперсная двумерная система)

►► Подробнее о характерных размерах см. в подпараграфе 1.5.1.

Резюме

По размерам частиц дисперсной фазы различают высокодисперсные (10^{-9} — 10^{-7} м), среднедисперсные (10^{-7} — 10^{-5} м) и грубодисперсные (более 10^{-5} м) системы. По наличию частиц одного или разных размеров выделяют моно- и полидисперсные системы, а по числу характерных размеров — трехмерные, двумерные и одномерные.

1.4.4. Классификация дисперсных систем по взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой

По интенсивности молекулярного взаимодействия веществ дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды различают лиофобные и лиофильные системы.

В *лиофобных* дисперсных системах частицы дисперсной фазы не взаимодействуют или слабо взаимодействуют с жидкой дисперсионной средой, поэтому граница раздела и связанные с ее существованием свойства фаз выражены четко. Вследствие избытка свободной поверхностной энергии лиофобные системы всегда сохраняют тенденцию к ее снижению, т.е. термодинамически неустойчивы.

►► Строение частицы (мицеллы) лиофобного золя подробно разобрано в параграфе 2.5.

Условием образования лиофобных золей является практическая нерастворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде. К лиофобным дисперсным системам относятся, к примеру, золь золота в воде, эмульсии

типа масло/вода и вода/масло, твердые пористые катализаторы. Типичные гетерогенные системы лиофобны.

В *лиофильных* (гидрофильных в случае водной среды) системах частицы дисперсной фазы интенсивно взаимодействуют с молекулами окружающей их жидкости. Поверхность частиц сильно сольватирована, и удельная поверхностная энергия на границе раздела чрезвычайно мала. Типичными представителями лиофильных дисперсных систем являются растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

►► Леофильные системы описаны в гл. 9.

В таких растворах в результате ассоциации и ориентации дифильных молекул образуются устойчивые агрегаты, в которых полярная и наиболее гидратирующаяся часть молекулы обращается в сторону полярной дисперсионной среды (воды).

►► Строение мицеллы коллоидного ПАВ приведено в подпараграфе 9.4.2.

Резюме

По интенсивности взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой различают леофобные и леофильные системы.

1.5. Количественные характеристики дисперсных систем

1.5.1. Характерный размер

Характерные размеры — те размеры дисперсной фазы, которые отражают раздробленность вещества.

Если вещество раздроблено на отдельные частицы (кусочки, капли), то теоретически возможно определить три характерных размера частицы в трех взаимно перпендикулярных направлениях (условно говоря — длина a_x , ширина a_y и высота a_z , рис. 1.10, а). Такую систему называют *трехмерной*. Для частиц сферической или кубической формы a_x , a_y и a_z совпадают, в других случаях они могут различаться.

Часто для количественной характеристики дисперсных систем используют понятия «поперечный размер» и «средний эффективный размер», что в целом отражает суть, но применимо только в тех случаях, когда речь идет не о габаритах тела, а характерные размеры по направлениям различаются несущественно (табл. 1.4).

В случае частиц сложной неправильной формы используют средние характерные размеры. Заметим, что если в описании дисперсной системы ничего не говорится о форме частиц, то по умолчанию имеют в виду средний характерный размер и сферическую форму частиц.

В *двумерной* системе дисперсная фаза образует частицы, «длина» которых во много раз превышает два других характерных размера. Например, длина нити не определяет дисперсные свойства и является так называемым габаритным, а не характерным размером. Как правило, используется усредненный характерный размер, отражающий толщину нити или диаметр капилляра (рис. 1.10, б).

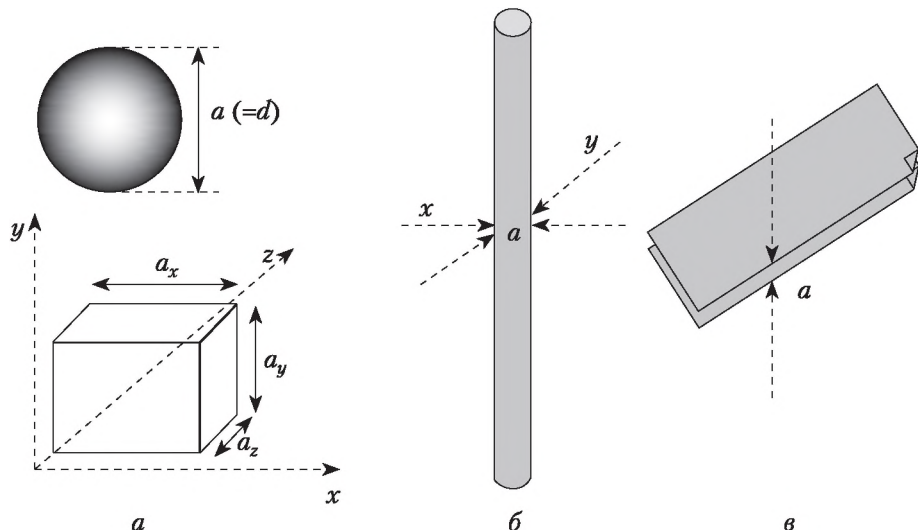


Рис. 1.10. Определение характерного размера частиц для трехмерной (а), двумерной (б) и одномерной (в) дисперсных фаз

Таблица 1.4

Характерный размер частиц в одно-, дву- и трехмерных дисперсных системах

Вид дисперсной фазы	Характерный размер частиц a	Примечание
Трехмерная (золи, эмульсии, пены)	Возможно определение трех характерных размеров в трех взаимно перпендикулярных направлениях: a_x, a_y, a_z . Для частиц в форме шара или куба $a_x = a_y = a_z = a$ (диаметр d или длина ребра). Для частиц неправильной формы — средний характерный размер $a_{ср}$	—
Двумерная (нити, волокна, капилляры, поры)	Возможно определение двух характерных размеров в двух взаимно перпендикулярных направлениях: a_x, a_y (d_x, d_y). Диаметр нити, волокна или капилляра $d_x = d_y = d$	Третий размер (длина нити) — габаритный
Одномерная (пленки)	Толщина пленки a	Два других размера (длина и ширина) — габаритные

Одномерная система — это тонкие пластины, пленки, мембраны, покрытия, для которых дисперсность характеризуется только одним размером (толщиной пленки, рис. 1.10, в), а два других размера — длина и ширина — являются габаритными.

Резюме

Характерные размеры — это размеры дисперсной фазы, которые определяют дисперсность. В трехмерных дисперсных системах (золи, эмульсии) можно выделить три характерных размера, в двумерных (волокна,

капилляры) — два, в одномерных (пленки) — один. Габаритные размеры не влияют на свойства, связанные с дисперсностью.

1.5.2. Дисперсность

Величина, обратная характерному размеру, называется дисперсностью D :

$$D = \frac{1}{a}.$$

Дисперсность можно вычислять для систем с любым числом характерных размеров, т.е. для одно-, дву- и трехмерных систем.

Для одно- и двумерных систем дисперсность связана только с характерными, но не габаритными размерами. Так, при вычислении дисперсности пленки учитывается только ее толщина (характерный размер), а длина и ширина (габаритные размеры) не влияют на дисперсность. Чем меньше характерный размер дисперсной фазы частицы, тем более высокодисперсна система, что и лежит в основе классификации частиц по размерам.

◀◀ О классификации дисперсных систем по размерам частиц см. в параграфе 1.4.3.

Единица измерения дисперсности обратно пропорциональна единице измерения размера, т.е. размерность дисперсности $[м^{-1}]$.

Дисперсность — распространенная количественная характеристика материалов.

Пример 1.1. Для частиц с характерным размером 10^{-9} м дисперсность равна $D = \frac{1}{10^{-9}} = 10^9$ ($м^{-1}$).

Интерактивный компонент

В химической практике и производственной технологии нередко используется термин «мелкодисперсный» — мелкодисперсный порошок, мелкодисперсная суспензия. Насколько точно, с вашей точки зрения, описание «мелкодисперсный» характеризует материал? Предложите свои варианты.

При анализе значения слова «мелкодисперсный» становится понятно, что его первая часть («мелко-») относится к размеру частиц, а вторая часть — к дисперсности, т.е. обратной характерному размеру величине.

Более точным с научной точки зрения является термин «высокодисперсный», т.е. описывающий систему с частицами малых размеров, имеющую, соответственно, высокое значение дисперсности.

Порошок приемлемо характеризовать как мелкозернистый (малый размер частиц), пористый материал — мелкопористый (малый размер пор).

Резюме

Дисперсность — это величина, обратная характерному размеру.

1.5.3. Удельная поверхность

Важнейшей количественной характеристикой дисперсных систем является удельная поверхность $S_{уд}$ — площадь границы раздела фаз S , приходящаяся на единицу массы m :

$$S_{уд} = \frac{S}{m},$$

размерность: $[м^2/кг]$ или $[м^2/г]$.

Площадь границы раздела фаз S системы в целом равна площади поверхности всех частиц дисперсной системы:

$$S = S_{ед} n,$$

где $S_{ед}$ — площадь поверхности одной частицы; n — число частиц дисперсной фазы. Площадь поверхности частицы правильной геометрической формы $S_{ед}$ можно легко вычислить, зная размеры частицы. В случае частиц неправильной формы исходят из допущения о сферической форме и используют средний характерный размер.

Пример 1.2. В 10 г бытовой пыли содержится примерно $1,09 \cdot 10^7$ частичек размером 10^{-4} м (0,1 мм). Определим удельную поверхность пыли.

Площадь поверхности одной пылинки: $S_{ед} = \pi d^2 = 3,14 \cdot (10^{-4})^2 = 3,14 \cdot 10^{-8} (м^2)$.

Площадь всех частиц в 10 г пыли: $S = S_{ед} n = 3,14 \cdot 10^{-8} \cdot 1,09 \cdot 10^7 = 3,42 \times 10^{-1} = 0,342 (м^2)$.

Удельная поверхность: $S_{уд} = \frac{S}{m} = \frac{0,342}{0,01} = 34,2 (м^2/кг)$.

При дроблении дисперсной фазы удельная поверхность резко возрастает. Для нахождения зависимости между $S_{уд}$ и характерным размером рассмотрим систему, состоящую из n частиц сферической формы диаметром d , плотность частиц ρ . Площадь поверхности одной частицы $S_{ед} = 4\pi r^2 = \pi d^2$, объем частицы $V_{ед} = 4/3\pi r^3 = \pi d^3/6$.

Удельная поверхность частиц *сферической формы* конкретного вещества обратно пропорциональна диаметру частицы:

$$S_{уд} = \frac{S}{m} = \frac{S_{ед} n}{V_{ед} n \rho} = \frac{6\pi d^2 n}{\pi d^3 n \rho} = \frac{6}{d\rho}.$$

Аналогично для частиц *кубической формы* удельная поверхность обратно пропорциональна длине ребра a :

$$S_{уд} = \frac{S}{m} = \frac{S_{ед} n}{V_{ед} n \rho} = \frac{6a^2 n}{a^3 n \rho} = \frac{6}{a\rho}.$$

Получим уравнение, связывающее удельную поверхность двумерной дисперсной системы в виде цилиндрических *нитей* с толщиной нити. Площадь поверхности цилиндра $S = \pi dL$, объем цилиндра $V = \pi(d/2)^2 L$, где d — диаметр цилиндра; L — его высота. Диаметр нити d равен характерному размеру a :

$$S_{уд} = \frac{S}{m} = \frac{S_{ед} n}{V_{ед} n \rho} = \frac{\pi d L n}{\pi (d/2)^2 n \rho} = \frac{4}{a\rho}.$$

Для одномерной дисперсной системы в виде *пленки* с толщиной пленки a , длиной A , шириной B необходимо учесть обе стороны пленки:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{ед}}}{V_{\text{ед}} \rho} = \frac{2 \cdot A \cdot B}{A \cdot B \cdot a \cdot \rho} = \frac{2}{a \rho}.$$

В общем случае при более сложной форме частиц, как правило, сохраняется обратная пропорциональность удельной поверхности и размера частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{k}{a \rho},$$

где k — коэффициент пропорциональности, зависящий от формы частиц.

Согласно полученным уравнениям удельная поверхность дисперсных систем определяется лишь характерными размерами.

Резюме

Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ (м²/кг) — это площадь границы раздела фаз, приходящаяся на единицу массы.

1.5.4. Полная избыточная поверхностная энергия системы

Как уже говорилось выше, полная избыточная поверхностная энергия дисперсной системы определяется удельной поверхностной энергией (поверхностным натяжением) и площадью границы раздела фаз: $G = \sigma S$.

◀ Об удельной поверхности см. в подпараграфе 1.5.3.

Площадь границы раздела фаз S равна площади поверхности всех частиц дисперсной системы: $S = S_{\text{ед}} n$, где $S_{\text{ед}}$ — площадь поверхности одной частицы; n — число частиц дисперсной фазы.

Площадь границы раздела фаз можно вычислить, зная значение удельной поверхности и массу дисперсной фазы: $S = S_{\text{уд}} m$. Учитывая, что удельная поверхность, в свою очередь, связана с дисперсностью или характерным размером, полная избыточная поверхностная энергия дисперсной системы также зависит от дисперсности:

$$G = \sigma S_{\text{уд}} m = \sigma \frac{k}{a \rho} m = \sigma \frac{k}{a \rho} D m.$$

Пример 1.3. Вычислим полную поверхностную энергию дисперсной системы вода/воздух (дождь, туман), образовавшейся из 200 г воды. Поверхностное натяжение воды — $72,85 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 25°C. Размер капель дождя — 10^{-3} м, тумана — 10^{-8} м. Плотность воды — 1000 кг/м³.

Используем величину удельной поверхности и массу дисперсной фазы, полагая, что частицы в такой системе имеют сферическую форму:

$$G = \sigma S = \sigma S_{\text{уд}} m = \sigma \frac{6}{d \rho} m = 72,85 \cdot 10^{-3} \frac{6}{10^{-3} \cdot 1000} \cdot 0,2 = 8,742 \cdot 10^{-2} \text{ (Дж)};$$

$$G = \sigma S = \sigma S_{\text{уд}} m = \sigma \frac{6}{d \rho} m = 72,85 \cdot 10^{-3} \frac{6}{10^{-8} \cdot 1000} \cdot 0,2 = 8742 \text{ (Дж)}.$$

Сравнивая результаты вычислений, можно убедиться в том, что энергия системы в условном состоянии «туман» в тысячи раз выше энергии системы «дождь».

Система в высокодисперсном состоянии энергетически неустойчива и будет стремиться перейти в состояние с меньшей энергией; одним из возможных путей перехода в наиболее энергетически выгодное состояние является укрупнение капель.

Резюме

Избыточная поверхностная энергия гетерогенной системы возрастает при уменьшении характерного размера частиц дисперсной фазы.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Перечислите объекты изучения коллоидной химии.
2. Какие растворы называют коллоидными?
3. Какое состояние вещества называют коллоидным?
4. Верно ли утверждение о том, что положение о коллоидном состоянии вещества выдвинуто основоположником коллоидной химии Т. Грэмом?
5. Объясните, почему граница раздела фаз обладает избыточной поверхностной энергией.
6. Что является движущей силой поверхностных явлений?
7. Какие поверхностные явления обусловлены стремлением дисперсной системы к уменьшению площади раздела фаз?
8. Какие поверхностные явления обусловлены стремлением дисперсной системы к уменьшению удельной поверхностной энергии?
9. К какому типу дисперсных систем относится молоко (диаметр капель жировой фазы от 40 до 150 мкм) по всем известным вам основаниям для классификации?
10. Можно ли приготовить систему с дисперсностью более 10^9 м^{-1} ?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 1 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграф П.1).

- 1.1. Проанализируйте становление понятия «коллоидное состояние вещества».
- 1.2. Выберите один из видов дисперсных систем (золи, эмульсии, пены, аэрозоли, пасты, пены, волокна, пленки, ВМС, ПАВ) или одно из поверхностных явлений для более подробного самостоятельного изучения.
- 1.3. Проведите литературный поиск в библиотеках и Интернете. Составьте список источников дополнительной литературы по выбранному вопросу. Дополняйте список по мере изучения коллоидной химии.

Список дополнительной литературы

1. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. — М.: Мир, 1979.
2. Белых, Л. Б. Введение в нанохимию. Размерные эффекты в физико-химии и катализе: учеб. пособие / Л. Б. Белых, Ф. К. Шмидт. — Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013.
3. Зимон, А. Д. Занимательная коллоидная химия / А. Д. Зимон. — М.: Агар, 2002.
4. Капля-струя-капля. Аэрозоль: монография / А. Н. Жаров [и др.]. — М.; Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2013.
5. Королев, В. А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы / В. А. Королев // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 9. — С. 79–85.
6. Кутц, Г. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний / Г. Кутц; под ред. М. Ю. Плетнева. — М.: Клавель: Косметика и медицина, 2004.

7. *Романовский, Б. В.* Нанокompозиты как функциональные материалы / Б. В. Романовский, Е. В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. — 2004. — № 2. — С. 50—55.
8. *Сергеев, Г. Б.* Нанохимия / Г. Б. Сергеев. — М. : Изд-во МГУ, 2007.
9. *Сумм, Б. Д.* Коллоидно-химические аспекты нанохимии — от Фарадея до Пригожина / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2001. — Т. 42. — № 5. — С. 300—305.
10. *Тихомиров, В. К.* Пены. Теория и практика их разрушения / В. К. Тихомиров. — М. : Химия, 1983.

Глава 2

ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

После изучения главы 2 студент должен:

знать

- основные методы получения лиофобных дисперсных систем;
- принципы работы измельчающих механизмов для промышленного и лабораторного получения дисперсных систем;
- трудности и ограничения методов диспергирования для получения дисперсных систем;
- роль стабилизатора при получении дисперсных систем;
- принцип измельчения веществ с помощью ультразвука;
- термодинамические основы получения дисперсных систем методами физической конденсации;
- условия получения дисперсных систем методами химической конденсации;

уметь

- описывать и объяснять процессы образования дисперсных систем в природе, промышленности, медицине, быту;
- характеризовать методы диспергирования, конденсации и пептизации для получения дисперсных систем;
- описывать и объяснять эффект адсорбционного понижения прочности;
- получать в лаборатории золи методами химической и физической конденсации и пептизации;
- записывать и объяснять строение полученных золей исходя из условий получения;
- объяснять и применять при записи строения мицеллы лиофобного золя правило Фаянса — Панета;
- определять знак заряда коллоидной частицы исходя из условий получения золя;

владеть

- специальной терминологий, используемой при получении и образовании дисперсных систем;
- навыками описания и формульной записи строения мицеллы лиофобного золя;
- способами получения лиофобных золей в лаборатории.

Изучив эту главу, вы:

- узнаете основные способы получения лиофобных дисперсных систем;
- познакомитесь с основами работы некоторых механизмов для промышленного и лабораторного получения дисперсных систем;
- познакомитесь с факторами, способствующими образованию устойчивой дисперсной системы;
- будете уметь получать дисперсные системы различными методами;
- научитесь записывать строение мицеллы лиофобного золя и предсказывать знак заряда коллоидной частицы.

Знания и умения, которые необходимы для освоения данной главы

Мы предполагаем, что читатель:

- овладел следующими понятиями: дисперсная система, дисперсность, поверхностная энергия;
- имеет представление о процессах испарения и конденсации;
- хорошо знаком с основными классами химических реакций и химическими свойствами веществ.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, обратитесь к материалу гл.1 и учебным пособиям по общей и неорганической химии и физике.

2.1. Способы образования дисперсных систем

Дисперсные системы образуются в природе естественным путем и могут быть получены искусственно.

Естественным путем возникают и функционируют дисперсные системы в биологических объектах, включая различные ткани и жидкости животных организмов (мышцы, слизистые оболочки, кости, кожа, кровь) и растений (волокна, соки). Сложными дисперсными системами являются почвы, минералы, горные породы, воды природных водоемов. Аэрозоли и туманы образуются в атмосфере в результате природных и техногенных процессов.

Искусственное получение дисперсных систем, как правило, составляет часть технологических процессов. Это, например, дробление руды перед обогащением, флотация, помол зерна, распыление топлива в двигателе внутреннего сгорания.

Большое разнообразие дисперсных систем не дает возможности описать способы получения каждой из них. Остановимся на наиболее характерных способах искусственного получения лиофобных свобододисперсных систем.

Все методы получения лиофобных систем можно объединить в следующие группы (рис. 2.1).

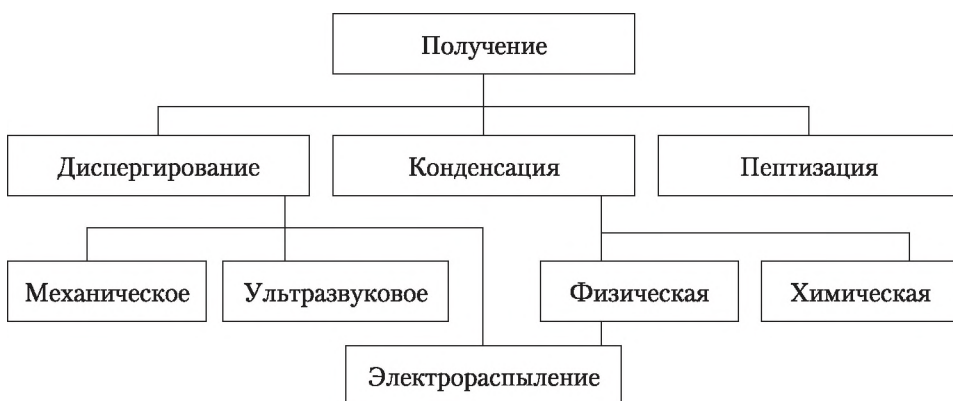


Рис. 2.1. Методы получения лиофобных свобододисперсных систем

Первая группа методов основана на *диспергировании*, т.е. на получении из сплошного и крупного по размерам тела более мелких частиц дис-

персной фазы. Диспергирование происходит в результате удара, давления, трения, воздействия ультразвуком или других разрушающих воздействий. Очевидно, что диспергировано может быть только твердое или жидкое тело — будущая дисперсная фаза.

►► Получение дисперсных систем методом диспергирования описано в параграфе 2.2.

Вторая группа — это *конденсационные* методы получения дисперсных систем. В основе конденсационных методов лежат процессы возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов или атомов в гомогенной среде. Эти методы можно подразделить на физические, когда дисперсная фаза образуется в результате конденсации из газообразной или жидкой фазы, и химические, когда дисперсная фаза образуется в результате химической реакции. В обоих случаях конденсационный процесс должен проходить в таких условиях, чтобы образовались мелкие частицы новой фазы.

►► Получение дисперсных систем конденсационными методами описано в параграфе 2.3.

Некоторые методы, например метод электрораспыления, применяемый для получения золь металлов, может быть отнесен и к методам диспергирования, и к методам конденсации.

►► О методе электрораспыления см. в подпараграфе 2.2.3.

В отличие от методов диспергирования и конденсации третий метод — метод *пептизации* — заключается в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частицы которых уже имеют коллоидные размеры.

►► О методе пептизации см. в параграфе 2.4.

Существуют и другие, менее распространенные методы получения. Например, пористые системы с твердой дисперсионной средой получают прессованием порошков, протравливанием твердых тел неоднородного состава или в результате затвердевания пен.

Резюме

Образование дисперсных систем происходит при измельчении более крупных тел (диспергирование), укрупнении частиц молекулярных размеров (конденсация) и пептизации осадков.

2.2. Диспергирование

2.2.1. Механические методы диспергирования

Диспергирование заключается в измельчении твердых или жидких тел, образующих затем дисперсную фазу в инертной дисперсионной среде. Как правило, диспергирование происходит с затратой внешней работы, расходуемой на разрыв связей при разрушении вещества и образование новой поверхности. Диспергирование — весьма энергоемкий процесс.

При механическом измельчении твердых тел обычно образуются порошки (или суспензии при дроблении в жидкой дисперсионной среде)

с размерами частиц не меньше нескольких микрометров. Этот предел обусловлен тем, что при механическом измельчении происходит также и слипание частиц. Если измельчение вещества проводится в сухой дисперсионной среде, то обычно невозможно получить частицы размером меньше 60 мкм. При мокром помоле в присутствии стабилизаторов могут быть получены дисперсии с несколько меньшими размерами частиц.

Изучая механизм диспергирования твердых тел, советский физикохимик П. А. Ребиндер обнаружил *эффект адсорбционного понижения прочности*, также известный как *эффект Ребиндера*. Это открытие положило начало новой области знания — физико-химической механике.

Под действием внешних деформирующих сил на поверхности твердого тела образуется микротрещина. Развитие микротрещин происходит значительно легче в присутствии поверхностно-активных веществ (понижителей твердости), которые при адсорбции стремятся раздвинуть стенки трещины, облегчая диспергирование (рис. 2.2).

►► О поверхностно-активных веществах более подробно см. в параграфах 7.3 и 9.3.

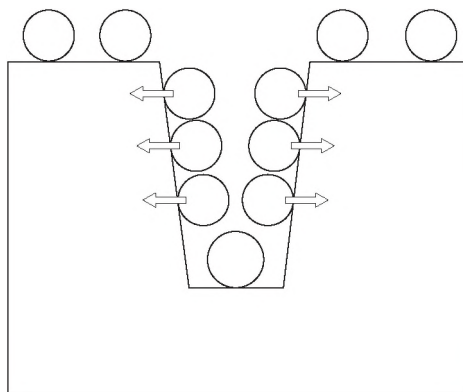


Рис. 2.2. Эффект Ребиндера. Схема образования микрощелей

При этом давление на стенки может достигать десятков атмосфер. При адсорбции поверхностно-активных веществ снижается удельная поверхностная энергия, уменьшается работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, усиливается деформация, которая в свою очередь еще больше расклинивает трещины. Известный пример эффекта адсорбционного понижения твердости — хрупкое разрушение цинковой пластинки в месте контакта со ртутью (в этом примере ртуть служит понизителем твердости). Приведенный эффект проявляется не только на металлических, но и на полимерных материалах. Вещества, понижающие твердость, применяют при обработке металлов и изделий из высокотвердых материалов, бурении горных пород и т.д.

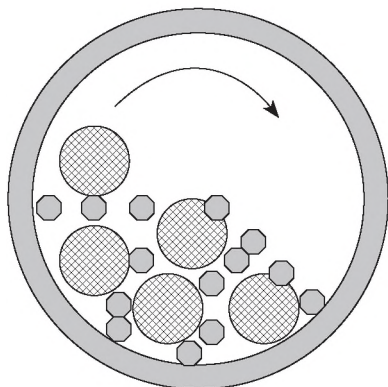
Основными видами механического воздействия, оказывающими разрушающее действие, являются удар, растирание и раздавливание. На них основано действие механизмов, используемых для получения дисперсных систем с твердой дисперсной фазой.

Для механического диспергирования веществ в производственных и лабораторных условиях применяются *мельницы* разнообразных конструкций с закрепленными или свободными мелющими телами. Недостатками механических мельниц являются малая производительность, истирание частей, приводящее к загрязнению продукта, сильный шум, производимый при работе.

При производстве цемента, каолина, пигментов, красок, бумаги широко применяются механизмы с *закрепленными мелющими телами* (валками, роликами, ножами, молотками). Хорошо известны *мельницы с жерновыми*, где происходит истирание между вращающимися и неподвижным крупами. В *ножевых мельницах* частицы подвергаются ударному и рубящему воздействию ножей и статора, в *дезинтеграторах* частицы измельчаются при многократных ударах о пальцы ротора. Диспергирование в *валковой мельнице* заключается в раздавливании частиц между двумя вращающимися валками.

Свободными мелющими телами могут быть шары или стержни из металла, фарфора, камня, других твердых материалов либо крупные куски измельчаемого материала.

Барабанная *шаровая мельница* представляет собой медленно вращающийся металлический цилиндр, который частично заполнен тяжелыми металлическими или фарфоровыми шарами. При вращении шары дробят попадающие между ними частицы дисперсной фазы (рис. 2.3). Такие мельницы применяются при производстве фосфоритной муки и цемента.



а



б

Рис. 2.3. Схема шаровой мельницы (а); барабанная шаровая мельница (б)

В *центробежно-шаровых мельницах* за счет быстрого вращения шары движутся с ускорением, ударяясь о стенку и разбивая измельчаемый материал при ударах. В *вибрационных шаровых мельницах* шары приводятся в движение при вибрации корпуса.

Еще более тонкий помол можно получить, используя для диспергирования твердого вещества *коллоидные мельницы*. Имеются различные кон-

струкции таких мельниц, действующих по принципу удара и трения. Вещество измельчается до размера в несколько микрометров при многократном прохождении через тонкий зазор между выступами на статоре и роторе (рис. 2.4). Первая лабораторная коллоидная мельница была сконструирована П. П. Веймарном, а мельница промышленного типа — Г. Плаузоном в 1920 г.

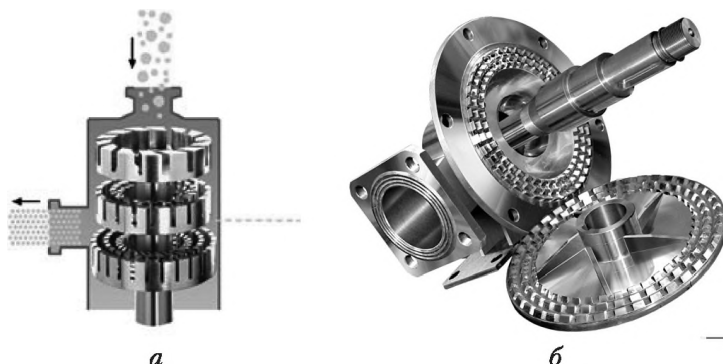


Рис. 2.4. Схема коллоидной мельницы (а);
коллоидная мельница, используемая при производстве битума (б)¹

Коллоидные мельницы обеспечивают возможность получения частиц размером не менее 10^{-6} м. Диспергирование в коллоидных мельницах проводится в жидкой дисперсионной среде в присутствии стабилизаторов.

Резюме

Для механического диспергирования твердых тел применяются мельницы разнообразных конструкций со свободными или закрепленными мелющими телами. Основными видами механического воздействия являются удар, растирание и раздавливание.

2.2.2. Ультразвуковой метод

Для диспергирования веществ в последнее время все чаще используется ультразвуковой метод.

Ультразвук — это упругие колебания и волны с частотами приблизительно от 20 кГц до 1 ГГц. Под влиянием ультразвуковых колебаний в системе возникают локальные быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию мельчайших полостей, тотчас же исчезающих под влиянием внешнего давления. Этот процесс называется *кавитацией*. Кавитации могут разрушать твердую фазу до частиц размером в доли микрометра. Диспергирование с помощью ультразвуковых колебаний является эффективным лишь в том случае, когда вещество обладает сравнительно малой прочностью.

В настоящее время ультразвук широко применяется в медицине, в частности для дробления камней в почках (рис. 2.5).

¹ URL: <http://disperser.ru>; <http://bitumen.org.ua/>



Рис. 2.5. Ультразвуковое дробление камней в почках

С помощью ультразвука осуществляется диспергирование порошков различных оксидов металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 и Fe_3O_4). Отличительными особенностями этого метода являются возможность получения порошка с заранее заданными размерами частиц, а также высокая чистота по сравнению с другими методами.

Ультразвук успешно применяется и для получения эмульсий, поскольку он вызывает сильное перемешивание жидкости.

Кроме того, кавитация в жидкостях может провоцировать полное и быстрое дегазирование, вызывать или усиливать различные химические реакции, способствовать экстрагированию таких веществ, как ферменты, из животных и растительных клеток, дрожжей и бактерий; удалять вирусы из зараженных тканей, разрушать микроорганизмы.

Резюме

При ультразвуковом диспергировании разрушение дисперсной фазы происходит под влиянием ультразвуковых колебаний, приводящих к локальным, быстро чередующимся сжатиям и расширениям вещества.

2.2.3. Электрораспыление

Способ получения золь металлов электрораспылением с металлических электродов, погружаемых в дисперсионную среду, можно считать и диспергационным, и конденсационным, поскольку дисперсная фаза образуется при отрыве частиц коллоидных размеров от металлических электродов, но отчасти при высокой температуре электрического разряда металл электродов превращается в пар, который конденсируется в дисперсионной среде и образует коллоидные частицы. В научной литературе этот метод также называют *электроконденсационным*.

►► Получение дисперсных систем конденсационными методами описано в параграфе 2.3.

Исторический экскурс

Впервые образование дисперсии металлов в жидкости при возникновении электрической дуги наблюдали российские химики В. А. Тихомиров и А. П. Лидов (1883).

Метод электрораспыления был предложен немецким физикохимиком Г. Бредигом в 1898 г. для получения коллоидных растворов серебра, золота, платины, которые он

использовал при изучении катализа. Основные работы Бредига посвящены исследованию катализа, им введено в науку понятие ассиметричного катализа.

Схематическое устройство прибора для получения золей металлов, которым пользовался Г. Бредиг, показано на рис. 2.6.

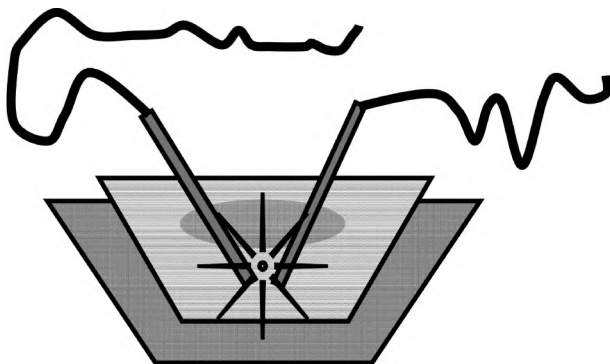


Рис. 2.6. Получение золей металлов методом электрораспыления

Электроды из диспергируемого металла погружены в сосуд с водой, охлажденный снаружи льдом. При прохождении тока через электроды при сближении между ними возникает электрическая дуга. При этом от электродов отрываются мельчайшие частицы; кроме того, формируются пары металла, которые затем конденсируются с образованием коллоидного раствора. Полученная система оказывается полидисперсной, т.е. состоящей из частиц разных размеров. Для получения более стойких золей в воду, в которую погружены электроды, добавляют небольшие количества стабилизирующих электролитов, например гидроксидов щелочных металлов.

Из-за высоких температур, создающихся около электродов, метод Бредига применим только для получения золей металлов в воде, при использовании органических растворителей золь оказывается загрязнен продуктами их термического распада.

Впоследствии метод был усовершенствован: вместо постоянного стали использовать переменный ток высокой частоты (Т. Сведберг), а электроды опускать в металлический порошок, лежащий на дне сосуда в дисперсионной среде (М. А. Лунина). Электрораспыление в этом случае происходит в результате проскакивания искры между отдельными частицами порошка. При таком способе сильно уменьшается термическое воздействие на дисперсионную среду, что делает его пригодным для получения золей металлов в различных органических растворителях.

►► О вкладе Т. Сведберга в развитие коллоидной химии см. в подпараграфах 8.3.2 и 8.5.2.

Методом электрораспыления были получены золи никеля, железа, хрома, вольфрама в органических дисперсионных средах.

Резюме

Золи металлов можно получить методом электрораспыления с поверхности электродов с последующей конденсацией в дисперсионной среде.

2.3. Конденсационные методы

2.3.1. Методы физической конденсации

Конденсация из паров. Наиболее наглядным примером конденсации из паров является образование водного тумана. При понижении температуры в газовой фазе давление пара может стать выше равновесного и возникнет новая жидкая фаза. В результате система становится гетерогенной — образуется туман.

Конденсация пара в жидкости. Конденсация пара может протекать не только в газовой, но и в жидкой фазе. Например, при пропускании паров ртути через воду образуется высокодисперсная эмульсия ртути в воде. Так же можно получить золи серы.

При конденсации в жидкости паров металлов, образующихся при электрическом разряде между металлическими электродами, образуются золи металлов. Этот механизм используется в методе электрораспыления.

◀◀ Метод электрораспыления описан в подпараграфе 2.2.3.

Совместная конденсация веществ, нерастворимых друг в друге. Метод впервые предложен для получения твердых и жидких золь металлов в органических растворителях (С. З. Рогинский, А. И. Шальников).

Исторический экскурс

Основные труды С. З. Рогинского посвящены вопросам катализа, кинетики реакций в твердой фазе, физической химии ядерных материалов. А. И. Шальников — выдающийся физик, автор тончайших экспериментальных исследований и уникальных приборов в области физики низких температур, тонких металлических пленок, коллоидов, вакуума и др.

Золи получают с помощью прибора, показанного на рис. 2.7. В два из трех отростков прибора (1 и 2) помещают диспергируемое вещество — будущую дисперсную фазу (например, натрий) и дисперсионную среду — органический растворитель (например, бензол). Вакуум-насосом откачивают из прибора воздух. Вещества в отростках нагревают до температуры кипения или возгонки. Их пары конденсируются на поверхности охлаждающего сосуда с жидким воздухом (3) в виде твердой смеси, которая после оттаивания превращается в золь и стекает в третий отросток (4). Таким способом можно получить золи щелочных металлов в бензоле, гексане, толуоле и других летучих растворителях.

Конденсация из растворов. Так же как и в случае конденсации из паров, может происходить конденсация и из растворов: при понижении температуры растворимость снижается, что ведет к образованию новой фазы. Так, при охлаждении раствора серы в этиловом спирте образуется золь серы.

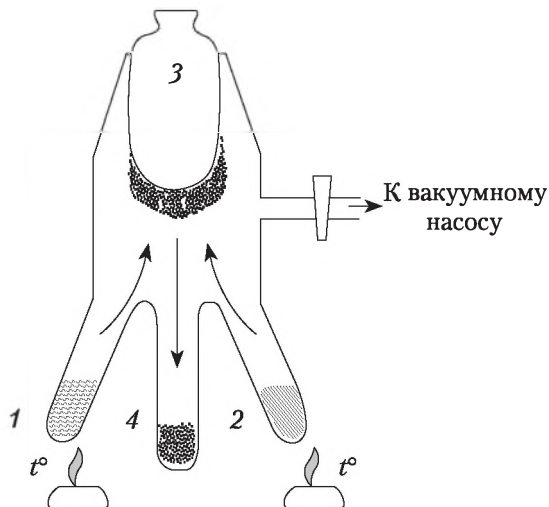


Рис. 2.7. Получение золь металлов по Рогинскому и Шальникову:

1, 2 — отростки с дисперсионной средой и веществом, образующим дисперсную фазу;
3 — охлаждающий сосуд; 4 — отросток для сбора золя

Метод замены растворителя, как и метод конденсации из растворов, основан на изменении условий растворения дисперсной фазы. Молекулы вещества, хорошо растворимого в одном растворителе, при замене растворителя начинают образовывать ассоциаты и конденсироваться в более крупные коллоидные частицы.

Замена растворителя приводит к образованию золя в тех случаях, когда добавляемый растворитель хорошо смешивается с исходным, а растворимость в нем вещества дисперсной фазы существенно меньше, чем в исходном. Таким методом можно получать золи многих веществ, например серы, фосфора, канифоли, каучука.

Резюме

К методам физической конденсации относятся методы замены растворителя, конденсации пара в газовой (образование тумана) и жидкой фазах (образование золь металлов при электрораспылении), совместная конденсация веществ, нерастворимых друг в друге.

2.3.2. Методы химической конденсации

Дисперсные (коллоидные) системы можно получить в результате химических реакций почти всех известных типов: реакций обмена, восстановления, окисления, гидролиза и т.д., идущих с образованием твердой фазы. Следует, однако, заметить, что золи образуются лишь при определенных концентрациях исходных веществ, порядке их смешивания, температуре и соблюдении некоторых других условий:

- вещество дисперсной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде (образующийся золь должен быть лиофобным);
- скорость образования зародышей новой фазы должна быть больше скорости их роста (для этого к разбавленному раствору одного компо-

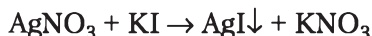
нента добавляют более концентрированный раствор другого компонента при перемешивании);

- одно из исходных веществ должно быть взято в избытке (обычно это вещество, образующее разбавленный раствор), именно оно стабилизирует золь.

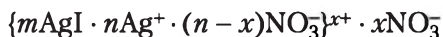
►► На практике со способами получения золей вы познакомитесь при выполнении лабораторной работы 1 «Получение и свойства дисперсных систем» (см. параграф Л.1).

Заметим, что важнейшие условия образования золей были изучены и сформулированы П. П. Веймарном, который ввел понятие коллоидного (дисперсного) состояния вещества.

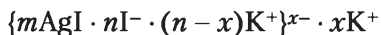
Реакции обмена. В качестве примера можно привести синтез иодида серебра из разбавленных растворов иодида калия и нитрата серебра:



Объяснить получение устойчивого золя AgI в присутствии избытка AgNO_3 или KI можно тем, что эти электролиты являются стабилизаторами частиц иодида серебра, образуя на них двойной электрический слой. Строение двойного электрического слоя на границе раздела Т/Ж выражают формульной записью строения мицеллы:



или



в зависимости от избытка того или иного иона.

►► Строение мицеллы лиофобного золя будет подробно разобрано в параграфе 2.5.

Метод синтеза с помощью реакций обмена может быть использован и для получения золей в неводных дисперсионных средах. Например, золь иодида серебра в ацетоне можно получить, смешивая растворы нитрата серебра и иодида калия в ацетоне.

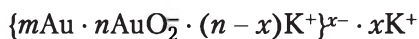
Реакции восстановления. Получение золя реакцией восстановления рассмотрим на примере образования золя при восстановлении аурата калия формальдегидом. Исходным веществом в этом случае служит золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, из которой при взаимодействии с карбонатом калия в водном растворе образуется аурат калия:



К полученному раствору по каплям при нагревании добавляют формальдегид, образуется красный золь золота:



Стабилизатором золя золота служит аурат-ион. Строение мицеллы этого золя можно представить следующей формулой:



Золь золота был одним из первых классических объектов коллоидной химии.

В лондонском музее Королевского института и сегодня можно увидеть коллоидные растворы золота, полученные самим Фарадеем более полутора веков назад (рис. 2.8).



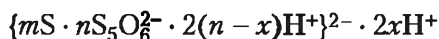
Рис. 2.8. Коллоидный раствор золота.
Экспонат музея Фарадея в Королевском институте¹

Для получения коллоидных растворов металлов в современной нанохимии используют метод фотохимического восстановления комплексных соединений этих металлов.

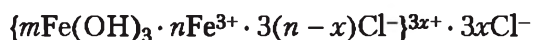
Реакции окисления. Примером получения золя при реакции окисления является помутнение сероводородной воды при хранении ее на воздухе. Происходит окисление сероводорода кислородом в водной среде. Основная реакция протекает по уравнению



параллельно протекают более сложные реакции окисления, приводящие к образованию полиотионовых кислот, являющихся стабилизаторами золя серы. Строение мицеллы полученного золя серы можно представить следующей формулой:



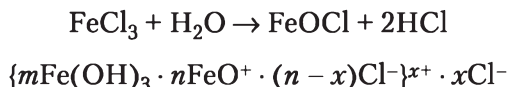
Реакции гидролиза. В результате реакций гидролиза образуются, в частности, золи гидроксидов тяжелых металлов. Например, при медленном введении небольших количеств раствора FeCl_3 в кипящую воду образуется красно-бурый золь гидроксида железа(III):



¹ URL: <http://www.critical.ru/calendar/2508faraday.htm>

Поскольку гидролиз происходит медленно и при нагревании, в растворе присутствует достаточное количество ионов железа(III), стабилизирующих золь. Кипение способствует реакции, удаляя хлористый водород из системы вместе с парами воды.

Согласно другой точке зрения стабилизатором может быть хлороксид железа FeOCl , являющийся продуктом неполного гидролиза хлорида железа:



Резюме

Метод химической конденсации связан с протеканием химических реакций, приводящих к образованию новой фазы (выпадению осадка). Образованию золя способствуют малые концентрации реагентов, присутствие стабилизирующих веществ, большое количество центров зародышеобразования.

2.4. Пептизация

Термин «пептизация» возник по аналогии с процессом расщепления белка ферментом пепсином на пептоны.

Пептизация — это процесс перехода вещества из геля в золь под влиянием диспергирующих веществ.

◀◀ Различие между золем и гелем обсуждалось в подпараграфе 1.4.2.

Пептизации в основном подвергаются рыхлые свежееобразованные осадки, например осадки гидроксидов металлов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$. При пептизации происходит разрушение связей между слипшимися, но сохранившими самостоятельность мелкими частичками дисперсной фазы.

▶▶ Строение коллоидных частиц подробно обсуждается в параграфе 2.5.

Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под действием специальных веществ — *пептизаторов*. При этом из незагрязненных или имеющих очень малый заряд коллоидных частиц осадка удаляется (вымывается) часть ионов или, напротив, на них адсорбируются ионы пептизатора, что ведет к увеличению заряда частиц и преодолению сил притяжения между ними.

▶▶ О силах притяжения и отталкивания между частицами см. в параграфе 4.2.

Ставшие свободными частицы под влиянием теплового движения распределяются равномерно во всем предоставляемом им объеме жидкости. Таким образом, пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции.

▶▶ О коагуляции зольных электролитами см. в параграфе 4.4.

Пептизации можно подвергнуть только свежие осадки, в процессе старения в осадке происходит образование крупных кристаллов. Также с трудом поддаются пептизации осадки, полученные путем коагуляции золя многозарядными ионами, прочно удерживающимися на поверхности адсорбировавших их частиц.

Соотношения между количеством осадка и пептизатора находят опытным путем, при этом необходимо учитывать тот факт, что действие пептизатора направлено на поверхность коллоидной частицы. При добавлении определенного количества пептизатора вначале он взаимодействует с крупными частицами, далее по мере протекания пептизации при переходе осадка в состояние золя частицы уменьшаются в размере, одновременно увеличивается их количество, а значит, и площадь поверхности, на которой должен адсорбироваться пептизатор. Поэтому процесс постепенно замедляется и даже может частично пойти в обратную сторону.

Различают следующие виды пептизации: пептизация промыванием осадка, пептизация осадка электролитом, химическая пептизация.

Пептизация промыванием осадка сводится к удалению из него электролита, вызвавшего коагуляцию. В результате этого оставшийся двойной электрический слой утолщается, силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения и отделившиеся друг от друга частицы в результате броуновского движения равномерно распределяются в дисперсионной среде, образуя золь.

►► Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя разобрано в подпараграфе 4.3.3.

Пептизация осадка промыванием хорошо известна из практики аналитической химии, где она обычно рассматривается как нежелательное явление. Часто при промывании полученного осадка водой он начинает проходить через фильтр, что указывает на увеличение его дисперсности и образование золя.

Пептизация электролитами (адсорбционная пептизация) наблюдается при введении в осадок электролита, один из ионов которого может дотраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы или адсорбироваться на ее поверхности, т.е. иона, способного стабилизировать золь.

Примером пептизации с помощью электролита является введение в свежеполученный и промытый водой осадок гидроксида железа раствора хлорида железа.

Химическая пептизация происходит, когда вещество, добавляемое в систему, взаимодействует с веществом осадка, в результате чего образуется электролит, стабилизирующий частицы дисперсной фазы.

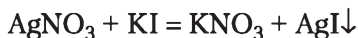
Явление пептизации имеет большое значение в технике при переводе различных осадков в коллоидные растворы, а также в препаративной коллоидной химии при получении зольей.

Резюме

Пептизация — образование золя при разрушении связей между частицами геля (свежеприготовленного осадка) под действием пептизирующих веществ.

2.5. Строение мицеллы лиофобного золя

Получение многих золей, например в результате реакции осаждения, связано с образованием новой твердой фазы. В подобных случаях при записи уравнения реакции выпадение вещества в осадок мы обозначаем стрелкой вниз:



Образование микрокристалликов осадка (новой фазы) связано с ассоциацией некоторого количества молекул (m) вещества в *агрегат*. Для образования новой фазы нужно как минимум несколько десятков молекул. Агрегат $m\text{AgI}$ имеет средний размер 10^{-9} — 10^{-6} м. Размер частиц новой фазы зависит от условий осаждения (температура, концентрация растворов, наличие избытка одного из веществ, перемешивание).

◀◀ Минимальное число молекул для образования самостоятельной фазы и минимальный размер агрегата обсуждались в подпараграфе 1.1.2.

Избыточная поверхностная энергия образовавшихся частиц $G = \sigma S$ является причиной двух типов явлений. Стремление системы к минимуму энергии может быть реализовано, во-первых, при укрупнении частиц (снижение S) — это явление коагуляции; во-вторых, уменьшение удельной поверхностной энергии σ может произойти при изменении состава поверхности — адсорбции на поверхности частицы ионов из раствора.

◀◀ Об избыточной поверхностной энергии см. в подпараграфе 1.2.1.

◀◀ Основные способы снижения поверхностной энергии системы подробно описаны в параграфе 1.3.

Адсорбция ионов при образовании золя устанавливается *правилом Фаянса — Панета*: на поверхности твердого тела адсорбируются преимущественно те ионы, которые:

- находятся в растворе в избытке;
- могут достраивать кристаллическую структуру осадка.

Если при образовании золя AgI в избытке имеются ионы I^- , то именно они адсорбируются на поверхности агрегата (рис. 2.9), стабилизируя систему. Количество адсорбированных ионов n зависит от размера частиц, наличия в растворе других ионов и молекул, температуры и других факторов. Поскольку адсорбированные ионы сообщили агрегату электрический заряд (потенциал), то их называют *потенциалопределяющими*. Потенциалопределяющими могут быть не только одноименные осадку ионы I^- , но и родственные (изоморфные), например Cl^- , Br^- , CNS^- .

Агрегат и потенциалопределяющие ионы составляют *ядро* коллоидной частицы $m\text{AgI} \cdot n\text{I}^-$ с общим зарядом n^- . В случае избытка в растворе ионов Ag^+ ядро коллоидной частицы $m\text{AgI} \cdot n\text{Ag}^+$ несет положительный заряд n^+ .

Заряд ядра должен быть скомпенсирован ионами противоположного знака (*противоионами*), присутствующими в растворе. В нашем примере (см. рис. 2.9) это ионы K^+ . Противоионы распределены неравномерно. Часть противоионов, находящаяся в *плотном (адсорбционном) слое*, свя-

зана с ядром достаточно прочно, образуя *коллоидную частицу*. Коллоидная частица на рис. 2.9 выделена пунктиром, а в формульной записи строения мицеллы заключена в фигурные скобки: $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$.

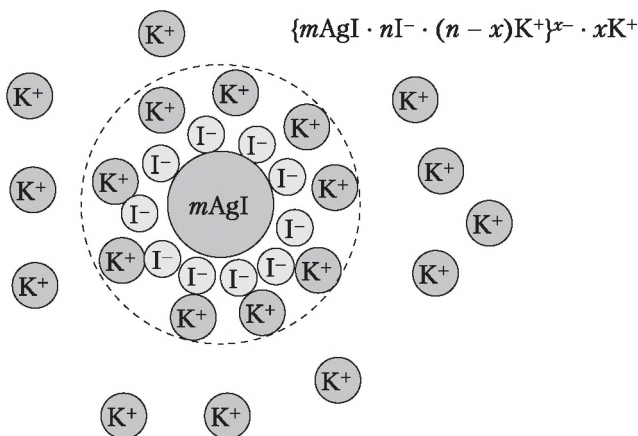


Рис. 2.9. Распределение ионов в мицелле лиофобного золя иодида серебра при избытке иодид-ионов

Другая часть противоионов (*противоионы диффузного слоя*) принадлежит дисперсионной среде.

Общее количество противоионов таково, что электрически нейтрализует заряд ядра коллоидной частицы. Распределение противоионов между адсорбционным и диффузным слоями зависит от размера иона в растворе, заряда, концентрации ионов в растворе. От того, как распределены противоионы между плотным и диффузным слоями, зависит величина заряда коллоидной частицы.

Ядро коллоидной частицы вместе с противоионами называют *мицеллой*. В коллоидной химии принята определенная форма записи строения мицеллы, разобранный в приведенных ниже примерах.

1. При избытке AgNO_3 после выпадения осадка AgI в дисперсионной среде присутствуют ионы K^+ , NO_3^- , Ag^+ .

В соответствии с правилом Фаянса — Панета потенциалопределяющими ионами будут Ag^+ , тогда противоионы — NO_3^- (рис. 2.10).

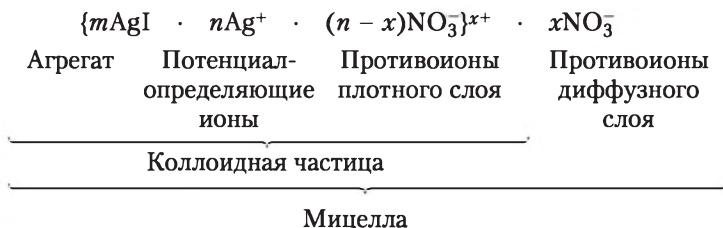


Рис. 2.10. Строение мицеллы лиофобного золя иодида серебра при избытке ионов серебра

Коллоидная частица заряжена положительно.

2. При избытке KI после выпадения осадка AgI в дисперсионной среде присутствуют ионы K^+ , NO_3^- , I^- . В соответствии с правилом Фаянса — Панета потенциалоопределяющими ионами будут I^- , в этом случае противоионами могут быть только ионы K^+ (рис. 2.11).

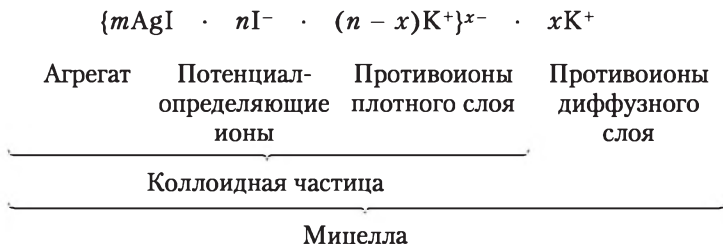


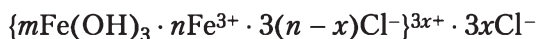
Рис. 2.11. Строение мицеллы лиофобного золя иодида серебра при избытке иодид-ионов

Коллоидная частица заряжена отрицательно.

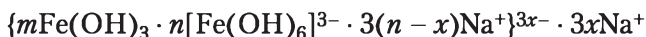
3. При образовании гидроксида железа в результате кипячения $FeCl_3$ в воде:



частица стабилизируется за счет адсорбции потенциалоопределяющих ионов Fe^{3+} , поскольку $FeCl_3$ — сильный электролит, а гидролиз происходит медленно и при нагревании:



4. При щелочном гидролизе (например, в присутствии гидрокарбоната натрия) может образоваться отрицательно заряженная коллоидная частица, поскольку ионы железа в слабощелочной среде существуют в виде гидроксокомплексов:



Мицелла электронейтральна. Часть, заключенная в формуле в фигурные скобки (собственно коллоидная частица, или гранула), составляет твердую фазу. Противоионы диффузного слоя принадлежат жидкой фазе, свободному объему раствора.

Потенциалоопределяющие ионы и противоионы образуют двойной электрический слой. В результате распределения ионов в двойном слое *коллоидная частица приобретает заряд*.

Наличием заряда у коллоидной частицы обусловлены *электрокинетические явления*. Во внешнем электрическом поле частица начинает двигаться к одному из электродов (электрофорез).

►► Электрокинетическим явлениям посвящена гл. 5. Электрофорез подробно описан в параграфе 5.2.

Пример 2.1. В золе строением $\{mAgI \cdot nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+} \cdot xNO_3^-$ положительные частицы твердой фазы $\{mAgI \cdot nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}$ будут двигаться к отрицательно заряженному электроду, а в золе $\{mAgI \cdot nI^-(n-x)K^+\}^{x-} \cdot xK^+$

отрицательные частицы $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^{-(n-x)}\text{K}^+\}^{x-}$ — к положительному электроду. Визуально это проявляется в помутнении золя у одного из электродов и появлении прозрачной зоны у другого.

Граница, по которой происходит сдвиг твердой фазы относительно дисперсионной среды (граница скольжения), в формульной записи примерно соответствует фигурной скобке, а ее потенциал (электрокинетический, или ζ -потенциал) отражается зарядом коллоидной частицы (заряд x^+ или x^- над фигурной скобкой). Именно наличие заряда частиц поддерживает агрегативную устойчивость золя, поскольку все частицы имеют одинаковый по знаку заряд, следовательно, взаимно отталкиваются. Взаимное отталкивание частиц препятствует стремлению к слипанию, укрупнению и дальнейшему оседанию под действием силы тяжести.

►► Агрегативная устойчивость дисперсных систем описывается теорией ДЛФО, см. параграф 4.2.

Резюме

Коллоидная частица лиофобного золя состоит из агрегата, потенциал-определяющих ионов и противоионов адсорбционного (плотного) слоя. Коллоидная частица и противоионы диффузного слоя образуют мицеллу.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Перечислите основные группы методов получения дисперсных систем,делите их особенности.
2. Каковы основные виды воздействия на твердое тело при механическом диспергировании? Приведите примеры механизмов для измельчения, в которых реализуются указанные виды воздействий.
3. Какие ограничения и трудности существуют при механическом диспергировании в воздушной среде?
4. В чем состоят особенности ультразвукового диспергирования?
5. Почему метод электрораспыления относят одновременно к методам диспергирования и к методам конденсации?
6. К какой группе методов получения дисперсных систем относится метод замены растворителя? При каких условиях возможно получение золя этим методом?
7. Какие вещества могут выступать в роли пептизаторов при получении дисперсных систем методом пептизации?
8. Запишите строение мицеллы золя, образованного при постепенном добавлении небольшого количества разбавленного раствора серной кислоты к избытку разбавленного раствора нитрата свинца. Какие ионы являются потенциалопределяющими? Каков знак заряда коллоидной частицы?
9. Можно ли записать строение мицеллы только на основании уравнения реакции?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 2 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграф П.2).

2.1. Проанализируйте, в каких процессах (живая и неживая природа, техника, прикладное искусство, строительство, медицина, транспорт) образуются дисперсные системы.

2.2. Самостоятельно найдите сведения о способах получения эмульсий, пен, пористых материалов, аэрозолей.

2.3. Выберите из повседневной жизни примеры дисперсных систем, полученных разными способами.

Список дополнительной литературы

1. *Генералов, М. Б.* Криохимическая нанотехнология / М. Б. Генералов. — М. : Академкнига, 2006.
2. *Ежовский, Ю. К.* Поверхностные наноструктуры — перспективы синтеза и использования / Ю. К. Ежовский // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — № 1. — С. 56—63.
3. *Малыгин, А. А.* Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания / А. А. Малыгин // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 7. — С. 58—64.
4. Нанохимия и нанотехнология : электронная хрестоматия. — М. : Изд-во МГПУ, 2015.
5. *Сумм, Б. Д.* Коллоидно-химические аспекты нанохимии — от Фарадея до Пригожина / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2001. — Т. 42. — № 5. — С. 300—305.

Глава 3

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

После изучения главы 3 студент должен:

знать

- оптические явления, возможные при освещении дисперсной системой видимым светом;
- условия рассеяния света дисперсной системой;
- уравнение Рэлея и границы его применения;
- важнейшие оптические методы исследования дисперсных систем;
- применимость отдельных оптических методов исследования к системам разной дисперсности;

уметь

- объяснять окраску дисперсных систем за счет поглощения и рассеяния света;
- оценивать влияние величин, входящих в уравнение Рэлея, на интенсивность рассеяния света;
- объяснять, демонстрировать и использовать эффект Тиндаля для обнаружения дисперсных систем;

владеть

- специальной терминологией, связанной с оптическими свойствами дисперсных систем;
- теоретическими основами оптических методов изучения дисперсных систем;
- навыком идентификации дисперсных систем с помощью эффекта Тиндаля.

Изучив эту главу, вы:

- узнаете, что происходит при взаимодействии света с дисперсной системой;
- изучите явление рассеяния света в дисперсных системах;
- узнаете, от чего зависит окраска дисперсных систем;
- познакомитесь с эффектом Тиндаля;
- узнаете об основных оптических методах исследования дисперсных систем.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- овладел следующими понятиями: дисперсная фаза, дисперсионная среда, характерный размер;
- имеет представление о распространении световых волн, знает основные понятия и законы оптики;
- знаком с устройством лабораторного оптического микроскопа и имеет навык его использования.

Если вы не уверены в достаточном знании некоторых вопросов, обратитесь к материалу гл. 1 и учебным пособиям по физике (раздел «Оптика»).

3.1. Взаимодействие дисперсной системы со светом

При освещении дисперсной системы светом видимой части спектра (380—760 нм) могут происходить следующие оптические явления:

- отражение света поверхностью частиц;
- прохождение света через систему;
- поглощение света;
- рассеяние света частицами дисперсной фазы.

Отражение света поверхностью частиц происходит по законам геометрической оптики и возможно в том случае, если размеры частиц превышают длину световой волны ($a > \lambda$). В видимой части спектра (350—750 нм) отражение наиболее характерно для грубодисперсных систем.

◄◄ Размеры частиц дисперсных систем обсуждались в подпараграфе 1.4.3.

Если частицы растворенного вещества несоизмеримо меньше длины волны, свет *проходит* через систему, «не замечая» частиц. Прохождение света через систему наиболее характерно для растворов низкомолекулярных веществ, а не для дисперсных систем. В дисперсных системах с невысокой концентрацией частиц доля света, проходящего через дисперсионную среду (растворитель), может быть очень значительной.

Частицы вещества могут *поглощать* или весь падающий свет, или его часть (часть спектра), остальную часть они отражают или рассеивают. Именно этот отраженный или рассеянный свет воспринимается наблюдателем, что в большинстве случаев и определяет окраску системы.

►► О поглощении света и определяющей этим окраске дисперсных систем см. в параграфе 3.4.

Рассеяние света связано с отклонением от законов геометрической оптики в неоднородных средах с частицами, размеры которых соизмеримы с длиной световой волны, каковыми и являются высоко- и среднедисперсные системы, а также молекулы высокомолекулярных соединений.

►► О рассеянии света см. в параграфе 3.2.

►► Теория рассеяния света описана в параграфе 3.3.

Таким образом, в высоко- и среднедисперсных системах и в растворах ВМС падающий свет распределяется на три части: поглощенный, рассеянный и прошедший (рис. 3.1), что можно выразить через величины интенсивности соответствующих световых потоков:

$$I_0 = I_{\text{рас}} + I_{\text{погл}} + I_{\text{пр}},$$

где интенсивность светового потока I [Дж/(м² · с)] — световая энергия, падающая на единицу поверхности за единицу времени.

Доля проходящего света $I_{\text{пр}}$ будет уменьшаться за счет света поглощенного $I_{\text{погл}}$ и рассеянного $I_{\text{рас}}$.

Оптические свойства высоко- и среднедисперсных систем и растворов ВМС отличаются как от свойств грубодисперсных систем, так и от свойств

истинных растворов низкомолекулярных веществ, и эти отличия в первую очередь связаны с рассеянием света. Наиболее характерными их проявлениями являются *опалесценция*, *эффект Тиндаля*, а также *окраска дисперсной системы*, которая определяется поглощением и рассеянием света.

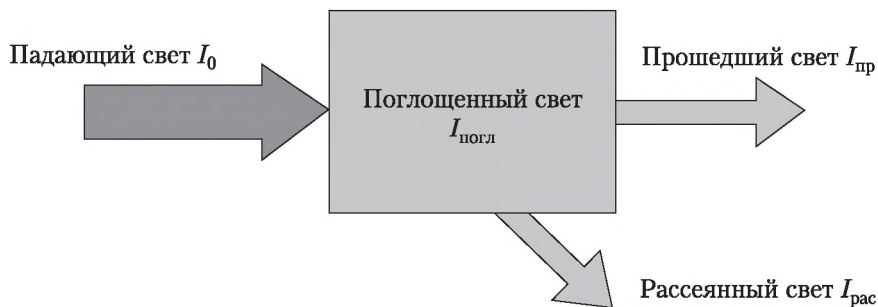


Рис. 3.1. Взаимодействие света с высокодисперсной системой

- ▶▶ Явление опалесценции и эффект Тиндаля описаны в параграфе 3.2.
- ▶▶ Об окраске дисперсных систем см. в параграфах 3.3 и 3.4.

На явлении рассеяния света основан ряд оптических методов изучения свойств высокодисперсных систем и растворов ВМС, частицы которых не видны в обычный оптический микроскоп (нефелометрия, ультрамикроскопия).

- ▶▶ Об оптических методах изучения дисперсных систем см. в параграфе 3.5.
- ▶▶ О растворах ВМС подробнее см. в параграфе 9.2.

Резюме

При освещении дисперсной системы светом видимой части спектра может происходить отражение света поверхностью частиц, прохождение света через систему, поглощение и рассеяние света.

3.2. Рассеяние света. Опалесценция. Эффект Тиндаля

Рассеяние света — одно из общих свойств высоко- и среднедисперсных систем и растворов ВМС, размеры частиц которых соизмеримы с длиной волны видимого света, — заключается в изменении характеристик светового потока, в частности — его направления. Проявлением рассеяния света являются опалесценция и эффект Тиндаля.

Опалесценция. При боковом освещении системы наблюдается характерное переливчатое, как правило, голубоватое или желтоватое свечение, особенно хорошо видимое на темном фоне (рис. 3.2). Это свойство, связанное с рассеянием света частицами дисперсной фазы, называют опалесценцией (от лат. *opalus* — названия опала, полупрозрачного минерала голубовато-

или желтовато-белого цвета). Опалесценция характерна для дисперсных систем, состоящих из бесцветных или слабо окрашенных фаз.

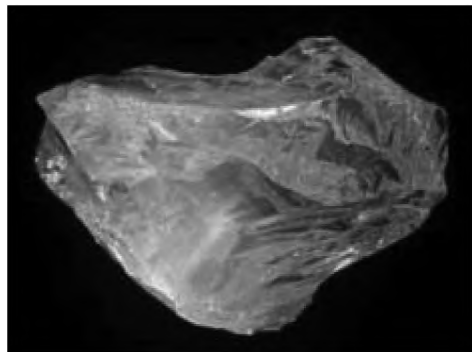


Рис. 3.2. Опалесценция

Эффект Тиндаля. Это явление описано английским физиком Дж. Тиндалем в 1868 г. и заключается в том, что при освещении коллоидного раствора сбоку пучком света от сильного источника наблюдается яркий равномерно светящийся след (рис. 3.3, *а*), тогда как в случае растворов низкомолекулярных веществ жидкость кажется оптически пустой, т.е. след луча невидим (рис. 3.3, *б*).

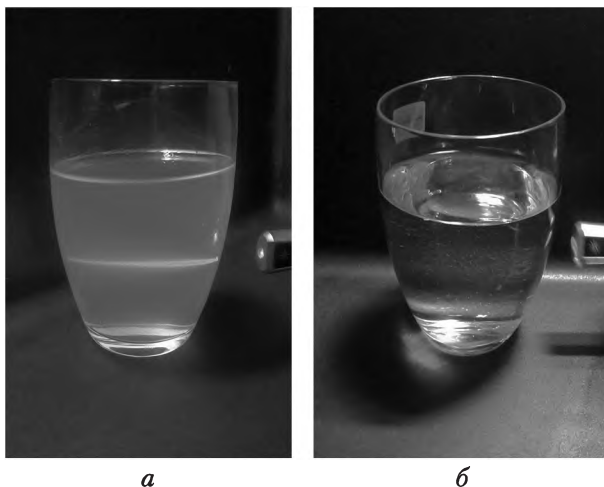


Рис. 3.3. При боковом освещении коллоидного раствора наблюдается светящийся след луча — эффект Тиндаля (*а*), при освещении низкомолекулярного раствора жидкость кажется оптически пустой (*б*)

►► На практике с проявлением эффекта Тиндаля в золях вы познакомитесь при выполнении лабораторной работы 1 «Получение и свойства дисперсных систем» (см. параграф Л.1).

При большой толщине освещаемой системы заметно, что световой след расходится (рис. 3.4), поэтому эффект также называют *конус Тиндаля*.

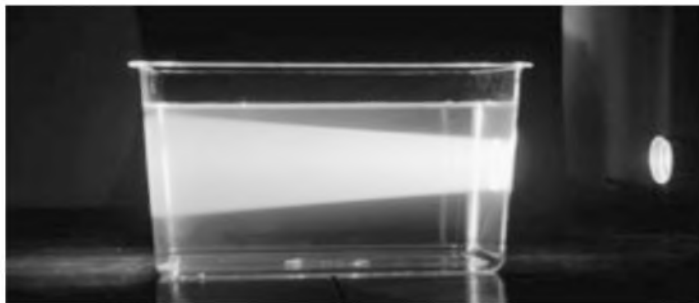


Рис. 3.4. Конус Тиндаля

Подобный эффект можно наблюдать в аэрозолях: солнечные лучи, расходящиеся конусом от облаков, от крон деревьев или от окна в затемненном помещении (рис. 3.5); наблюдение возможно только в том случае, если воздушная среда содержит частицы дыма, пыли, мельчайшие капли тумана. Грубодисперсные частицы выделяются в луче в виде отдельных блесков, находящихся в хаотическом движении.



Рис. 3.5. Проявление эффекта Тиндаля в воздушной среде

Эффект Тиндаля проявляется только в том случае, если освещаемая система содержит частицы, размеры которых соизмеримы с длиной световой волны. Это свойство используют для обнаружения дисперсной фазы.

Резюме

Опалесценция — голубоватое свечение при освещении системы боковым светом. Эффект Тиндаля — видимый равномерно светящийся след луча при боковом освещении. Опалесценция и эффект Тиндаля — проявление рассеяния света в дисперсных системах и растворах ВМС.

3.3. Уравнение Рэлея. Интенсивность рассеяния света и окраска дисперсных систем

Систематическое изучение оптических свойств коллоидных систем началось примерно во второй половине XIX в. Теорию рассеянного света разработал Д. У. Рэлей.

При распространении света происходит поляризация частиц среды, которые сами становятся источниками вторичных волн. Если среда однородная, то интерференция (сложение) вторичных волн между собой и с волнами падающего света приводит к тому, что свет распространяется только в направлении первичной световой волны, т.е. прямолинейно, без отклонений.

В присутствии частиц другой фазы, показатель преломления (поляризуемость) которых отличается от показателя преломления среды, на границе раздела фаз происходит гашение первичной падающей световой волны. Распространяются только вторичные волны в отклоненных направлениях — происходит дифракционное рассеяние света. Таким образом, дифракционное рассеяние заключается в изменении направления (угла распространения) световой волны при взаимодействии света с частицами, соизмеримыми с длиной световой волны. В высоко- и среднedisперсных системах (коллоидных растворах, твердых золях, аэрозолях, эмульсиях), так же как и в растворах ВМС, размеры частиц соизмеримы с длиной световых волн. Поэтому оптические свойства коллоидных растворов значительно отличаются как от свойств грубодисперсных систем, так и от свойств истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Зависимость интенсивности рассеянного света от различных внутренних и внешних факторов описывается уравнением Рэлея

$$I_{\text{рас}} = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 \frac{cV}{\rho},$$

где $I_{\text{рас}}$ — интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном падающему свету; I_0 — интенсивность падающего света; λ — длина волны падающего света; n_1 и n_2 — показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы; V — объем одной частицы; c , ρ — массовая концентрация и плотность частиц дисперсной фазы.

Уравнение справедливо для дисперсных систем со сферическими не проводящими электрический ток и не поглощающими свет частицами, размеры которых не превышают одну десятую длины волны падающего света ($d \leq 0,1\lambda$). При длине волны красного света 760 нм это условие соответствует частицам размером до 76 нм. В иных случаях наблюдается отклонение экспериментальной величины от теоретически рассчитанной. Теория рассеяния света более крупными сферическими частицами (для среднedisперсных систем) была разработана Г. Ми. Он учел, что при больших размерах частиц (более $0,1\lambda$) наряду с электрическими возникают еще и магнитные поля, что осложняет рассеяние света. Согласно теории Ми максимальное светорассеяние характерно для частиц с размерами от $1/4$ до $1/3$ длины волны λ .

Рассмотрим влияние различных факторов на интенсивность рассеянного света.

1. Величина $I_{\text{рас}}$ сильно зависит от разности показателей преломления $n_2 - n_1$. В лиофобных золях показатели преломления различаются весьма значительно, и светорассеяние проявляется в полной мере. В случае близких показателей преломления рассеяние света незначительно, и такие коллоидные растворы слабо опалесцируют (как в случае растворов ВМС).

2. Величина $I_{\text{рас}}$ пропорциональна V — объему частицы и, следовательно, линейному размеру частицы в третьей степени. Эта связь лежит в основе экспериментального определения размеров частиц методом *нефелометрии*.

►► Метод нефелометрии описан в подпараграфе 3.5.2.

3. Интенсивность рассеянного света пропорциональна массовой концентрации частиц. Это позволяет применить нефелометрию в качестве метода количественного анализа веществ, образующих коллоидные растворы с частицами постоянного размера.

4. Еще в большей степени, чем от размеров частиц, интенсивность рассеянного света $I_{\text{рас}}$ зависит от длины волны падающего света. Она обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени, т.е. рассеяние коротких волн происходит более интенсивно.

Интерактивный компонент

Используя полученные сведения о зависимости интенсивности рассеянного света от длины световой волны, объясните характерную голубоватую окраску дисперсных систем.

Из анализа уравнения Рэлея следует, что при прохождении белого света (который можно рассматривать как совокупность лучей различной длины волны) рассеиваются преимущественно более короткие волны спектра — голубой и фиолетовой частей, а длинные красные и оранжевые волны распространяются без отклонений.

Например, голубой цвет неба обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды и флуктуациями плотности газов атмосферы. Наблюдатель воспринимает именно рассеянную голубую часть спектра (рис. 3.6). С этим же связан голубоватый цвет тумана, дыма, многих жидкостей.

При прямом освещении рассматриваемая «на просвет» система, или по крайней мере ее часть непосредственно напротив источника света, кажется оранжево-красной из-за частичной потери в результате рассеяния коротковолновой голубой части спектра. Этим обусловлен видимый нами цвет солнечного диска и других источников света (рис. 3.7).

Резюме

Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света в четвертой степени. В результате коротковолновая часть спектра рассеивается лучше, чем длинноволновая, что во многом определяет окраску дисперсных систем.

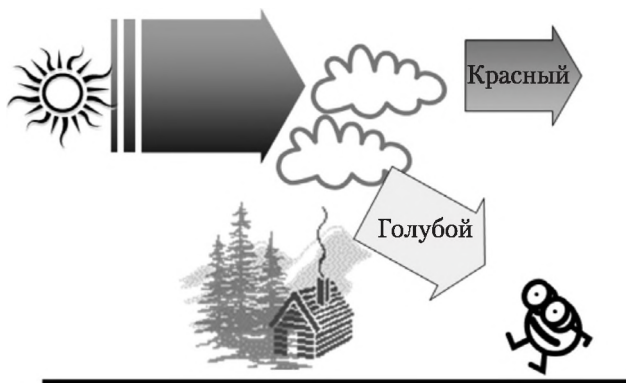


Рис. 3.6. Рассматривая освещенную высокодисперсную систему сбоку, наблюдатель видит голубую часть спектра



Рис. 3.7. Рассматривая источник света через высокодисперсную систему, наблюдатель видит красную часть спектра

3.4. Поглощение света и окраска дисперсных систем

При изучении рассеяния рассматривались системы, в которых частицы дисперсной фазы не поглощают свет.

Однако многие системы поглощают свет в определенной части спектра. Система кажется окрашенной в цвет, дополнительный поглощенному: например, поглощая свет в синей части спектра (435–480 нм), она приобретает желтую окраску, при поглощении сине-зеленой части спектра — красную. Цвет предмета — это чувственное зрительное ощущение. Цвет представляет собой интерпретацию мозгом той информации, которая поступает к нему от глаз. Белый свет представляет собой смесь всех цветов. Клетки человеческого глаза по восприятию делятся на три группы: воспринимающие красный, зеленый и синий цвет. Восприятие других цветов складывается комплексно из восприятия этих трех видов клеток: объект

кажется красным, когда поглощено зеленое и синее излучение, а красное отражено; объект кажется желтым, когда поглощено синее излучение, а красное и зеленое отражены.

Для окрашенных систем поглощение (адсорбция) света имеет четко выраженный избирательный характер.

Для некоторых золей, например для золей металлов, избирательная адсорбция света зависит от дисперсности. Золи золота со сферическими частицами радиусом 20 нм имеют максимум поглощения света с $\lambda = 530$ нм (зеленый) и красный цвет золя, а при радиусе частиц 30 нм поглощаются волны 600 нм (оранжевые) — цвет золя синий.

Интенсивность поглощенного дисперсной системой света можно оценить, так же как и для молекулярных растворов, по уравнению Ламберта — Бера

$$I_{\text{погл}} = I_0 e^{-\epsilon c l},$$

где ϵ — коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции); l — толщина слоя раствора (толщина кюветы); c — концентрация.

Таким образом, окраска дисперсных систем связана с избирательной адсорбцией света и с рассеянием света.

С явлениями избирательного поглощения и рассеяния света связана окраска многих минералов, самоцветов и драгоценных камней. Голубоватая окраска каменной соли определяется дефектами кристаллической решетки. Красный рубин — высокодисперсный золь хрома или золота в Al_2O_3 . Аметист и сапфир — твердые коллоидные растворы марганца или железа в SiO_2 .

Резюме

Окраска дисперсных систем связана как с избирательной адсорбцией света, зависящей от природы вещества и его дисперсности, так и с рассеянием света, зависящим от дисперсности вещества.

3.5. Оптические методы исследования дисперсных систем

3.5.1. Оптическая микроскопия

Частицы грубодисперсных систем можно увидеть невооруженным глазом.

◀◀ О классификации дисперсных систем по размерам частиц см. в подпараграфе 1.4.3.

Частицы среднедисперсных систем видны в обычный *оптический микроскоп* (рис. 3.8). Простейшим микроскопом можно считать обычную лупу — выпуклую линзу. Сложный микроскоп представляет собой комбинацию двух или более линз.

Сложный микроскоп дает большее увеличение, чем простой, и обладает большей разрешающей способностью. Разрешающая способность — это возможность различения деталей образца. Увеличенное изображение, на котором неразличимы подробности, дает мало полезной информации.



Рис. 3.8. Оптический микроскоп

Типичный исследовательский микроскоп дает увеличение от 100 до 1000 раз. Повышать увеличение еще больше не имеет смысла, так как разрешающая способность при этом не улучшается; наоборот, качество изображения ухудшается.

Последовательную теорию микроскопа дал немецкий физик Эрнст Аббе в конце XIX в. Разрешающая способность микроскопа S (различимое расстояние между двумя отдельными точками) определяется выражением

$$S = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha/2} = \frac{\lambda}{2A},$$

где λ — длина волны; n — показатель преломления среды; α — угол между крайними лучами, попадающими в объектив (угловая апертура).

Величину $A = n \sin(\alpha/2)$ называют *числовой апертурой* объектива. Очевидно, что для достижения хорошей разрешающей способности (малые значения S) необходимо увеличивать числовую апертуру и уменьшать длину волны падающего света. Увеличение числовой апертуры A за счет увеличения угла α ограничено тем, что преломляющие поверхности неспособны собрать в точку пучки лучей, падающие на них под большими углами, — изображение размывается и становится плохо различимым. Тем не менее, приняв максимально возможное значение $\alpha = 180^\circ$ и показатель преломления воздуха $n = 1$, получим величину числовой апертуры в воздушной среде $A \approx 1$ (как правило, не более 0,95). Легко подсчитать, что при наибольшей длине волны видимого спектра 760 нм разрешающая способность обычного оптического микроскопа составляет 380 нм. Заменяя воздушную среду специальными средами для повышения разрешающей способности

с большим показателем преломления (вода, кедровое масло, иммерсионное масло), можно увеличить A до 1,5.

Но даже при увеличении апертуры и использовании оптики с малой длиной волны (ультрафиолетовый микроскоп Брумберга) нижняя граница разрешающей способности оптического микроскопа не может быть ниже 10^{-7} м. Таким образом, оптический микроскоп не позволяет увидеть частицы высокодисперсных систем. Это возможно только с помощью или ультрамикроскопа, или электронного микроскопа.

►► Ультрамикроскоп описан в подпараграфе 3.5.2, электронный микроскоп — в подпараграфе 3.5.3.

На передовой линии науки

Нобелевская премия по химии 2014 г. присуждена Э. Бетцигу, Ш. Хеллу и У. Мёрнеру за разработку флуоресцентной микроскопии высокого разрешения — метода, позволяющего изучать живые клетки и процессы внутри них в реальном времени.

Флуоресцентная микроскопия позволяет изучать объекты с помощью оптического микроскопа с разрешением до 10 нм, что в несколько раз превышает теоретический предел. Эффект достигается сочетанием нескольких технологических подходов, важнейшими из которых являются введение в исследуемые объекты флуоресцентных веществ — меток и использование усовершенствованных оптических схем. Напомним, что флуоресценцией называется процесс поглощения энергии при освещении объекта с последующим испусканием света. При возбуждении лазером исследуемый образец начинает светиться, т.е. становится видимым, но из-за разной длины излучаемых волн изображение оказывается размытым, трудно различимым. Во флуоресцентной микроскопии одновременно с возбуждением объекта ведется его обработка вторым лазером, который подавляет «лишние» волны. Фиксация излучения в пределах выделенного нанометрового «пятнышка» позволяет получить четкое изображение. Таким образом, сканируя двумя лазерами, можно пройти по всему образцу, наблюдая тонкую структуру с разрешением в нанометры.

Резюме

С помощью оптического микроскопа можно изучать грубо- и среднедисперсные системы. Частицы высокодисперсных систем с помощью оптического микроскопа увидеть невозможно.

3.5.2. Ультрамикроскопия и нефелометрия

Ультрамикроскопия и нефелометрия — оптические методы исследования дисперсных систем, основанные на рассеянии света, причем ультрамикроскопия в большей степени является качественным методом, в первую очередь позволяющим «увидеть» частицы в высокодисперсных системах, а нефелометрия — количественным.

◄◄ Явление рассеяния света в дисперсных системах обсуждалось в параграфах 3.2 и 3.3.

В 1903 г. Р. Зигмонди и Г. Зидентопф сконструировали *ультрамикроскоп* — оптический прибор для обнаружения мельчайших частиц, размеры которых (10^{-8} – 10^{-7} м) меньше предела разрешения обычных световых микроскопов.

Исторический экскурс

Рихард Зигмонди — лауреат Нобелевской премии по химии (1925 г.) «за установление гетерогенной природы коллоидных растворов и за разработанные в этой связи методы, имеющие фундаментальное значение в современной коллоидной химии».

Исследования Зигмонди были посвящены установлению природы коллоидных систем; в конце XIX — начале XX в. не было визуальных доказательств существования коллоидных частиц. Для того чтобы увидеть частицы коллоидного раствора, он вместе с физиком Г. Ф. В. Зидентопфом, работавшим на цейсовских оптических заводах в Йене, сконструировал ультрамикроскоп, который позволил увидеть частицы нанометровых размеров.

Принцип, на котором основан ультрамикроскоп, заключается в том, что на коллоидную систему сбоку направляют сильный луч света и с помощью обычного микроскопа наблюдают рассеянный отдельными частицами свет.

Схема ультрамикроскопа представлена на рис. 3.9, а. С помощью мощного источника света и системы линз создают узкий пучок света, который проходит через коллоидный раствор. Каждая частица отмечается наблюдателем как светящееся дифракционное пятнышко (яркая точка) на темном фоне, как схематически показано на рис. 3.9, б. Ультрамикроскоп не дает оптических изображений исследуемых объектов.

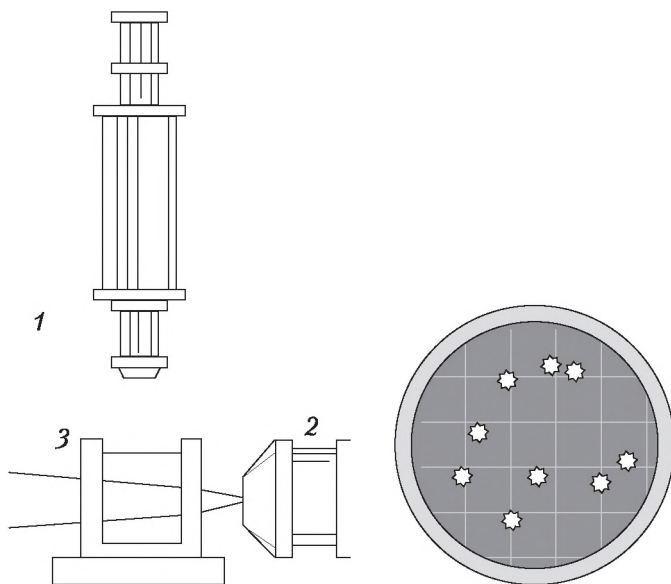


Рис. 3.9. Схема ультрамикроскопа (а) и наблюдаемое изображение коллоидных частиц (б):

1 — объектив оптического микроскопа; 2 — источник света;
3 — кювета с коллоидным раствором

Наблюдение с помощью ультрамикроскопа не позволяет непосредственно судить о размерах и форме коллоидных частиц, но их можно определить косвенным путем, например по интенсивности свечения. Для того чтобы в поле микроскопа можно было различать отдельные частички, кон-

центрация их должна быть незначительной, в противном случае свет, исходящий от отдельных частиц, сольется в сплошную светлую полосу.

С помощью ультрамикроскопа можно подсчитать число частиц в изучаемом объеме, наблюдать их движение. Для определения скорости перемещения коллоидных частиц используют объектив, на который нанесены координатная сетка или оси координат с делениями. Определение облегчается при фотосъемке объектов. Этим способом была подтверждена правильность теории броуновского движения и молекулярно-кинетической теории в целом.

Нефелометрия — метод, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, что позволяет определять концентрацию, размер и форму частиц в дисперсных системах и растворах ВМС. Нефелометрический анализ основан на теории рассеяния света. Количественная зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации и размера частиц описывается уравнением Рэлея.

Приборы, применяемые для измерения интенсивности рассеянного света $I_{\text{рас}}$, — нефелометры. Их действие основано на уравнивании световых потоков от рассеивателя прибора и от изучаемой системы. Наблюдение ведется на темном фоне при боковом освещении.

Для определения концентрации частиц дисперсной фазы сначала строятся калибровочная зависимость $I_{\text{рас}}$ по системам с известными концентрациями. Искомую концентрацию находят, сравнивая интенсивность рассеянного света исследуемого и стандартных калибровочных растворов.

Определение размеров частиц также требует предварительной калибровки по системам с известными размерами частиц.

Информацию о форме частиц можно получить, измеряя интенсивности рассеяния света под разными углами освещения.

Проявление светорассеяния в растворах высокомолекулярных соединений лежит в основе нефелометрического определения молекулярной массы, в частности для белков и иммуноглобулинов.

К нефелометрии технически близок метод *турбидиметрии*, основанный на изучении результата взаимодействия между светом и взвешенными в дисперсионной среде частицами. В турбидиметре измеряется интенсивность не рассеянного, а прошедшего света.

◀◀ О распределении светового потока на поглощенный, рассеянный и прошедший см. в параграфе 3.1.

При небольших концентрациях взвешенных частиц изменение интенсивности прошедшего света столь мало, что его сложно зафиксировать фотодетектором. Тем не менее прямые турбидиметрические измерения находят применение для определения компонентов, для которых нет других подходящих методов анализа. Современные нефелометры-турбидиметры учитывают соотношение аналитических сигналов прошедшего и рассеянного света.

Нефелометрические и турбидиметрические измерения используют для изучения качества воды при экологическом мониторинге, контроле промышленных жидкостей и сточных вод.

Резюме

Ультрамикроскоп позволяет наблюдать не оптическое изображение частиц, а рассеянный отдельными частицами свет в виде светящихся пятен. Нефелометрия — метод, основанный на измерении интенсивности рассеянного света, что позволяет определять концентрацию, размер и форму частиц в дисперсных системах и растворах ВМС.

3.5.3. Электронная микроскопия

Оценивая возможные перспективы развития инструментов научных исследований, создатель теории микроскопа Э. Аббе еще в самом начале XX в. писал: «Я верю, что те приборы, которые помогут нам в нашем познании последних элементов материального мира в большей степени, чем современные микроскопы, не будут иметь с последними ничего общего, кроме названия»¹.

«Оптические микроскопы и их разрешающая способность описаны в подпараграфе 3.5.1.

Электронный микроскоп — прибор для наблюдения и фотографирования многократно (до 10^6 раз) увеличенного изображения объектов, в котором вместо световых лучей используются пучки электронов, ускоренных до больших энергий в условиях глубокого вакуума.

Физические основы корпускулярно-лучевых оптических приборов были заложены в 1834 г. (почти за 100 лет до появления первых электронных микроскопов) У. Р. Гамильтоном, установившим существование аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях.

Ход лучей в просвечивающем электронном микроскопе в целом такой же, как в обычном микроскопе, а роль оптических стеклянных или кварцевых линз в нем выполняют электромагниты. Получаемое изображение фиксируется на экране (рис. 3.10).

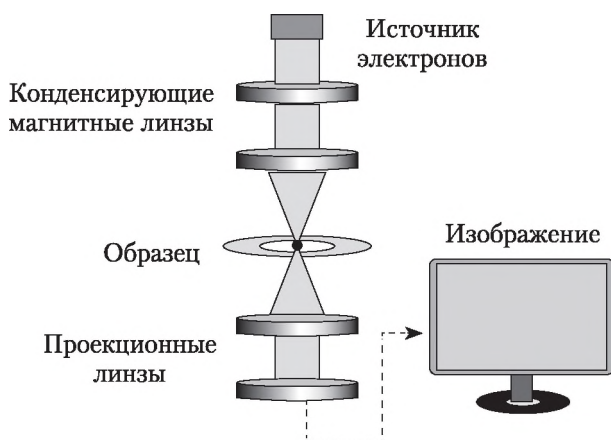


Рис. 3.10. Схема просвечивающего электронного микроскопа

¹ Гуриков В. А. Эрнст Аббе. М. : Наука, 1985.

Длина волны, соответствующая летящему электрону, в зависимости от приложенного напряжения может быть доведена до 0,05 нм, т.е. $5 \cdot 10^{-11}$ м. Поэтому разрешающая способность электронного микроскопа теоретически может составлять

$$S = \frac{\lambda}{2A} \approx \frac{5 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 1,5} \approx 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ (м)}$$

(около 0,02 нм). Однако из-за искажений, возникающих при взаимодействии электрона с веществом, сложностей, связанных с электронной оптикой и другими техническими ограничениями, разрешающая способность электронного микроскопа составляет 0,2–0,3 нм, что позволяет получать изображение не только частиц высокодисперсных систем, но и отдельных атомов. Это позволило, например, изучить форму и строение вирусов, которые имеют размер 1–100 нм, наблюдать макромолекулы, например молекулы белков, динамику формирования коллоидных частиц, строение гелей и т.д. (рис. 3.11).

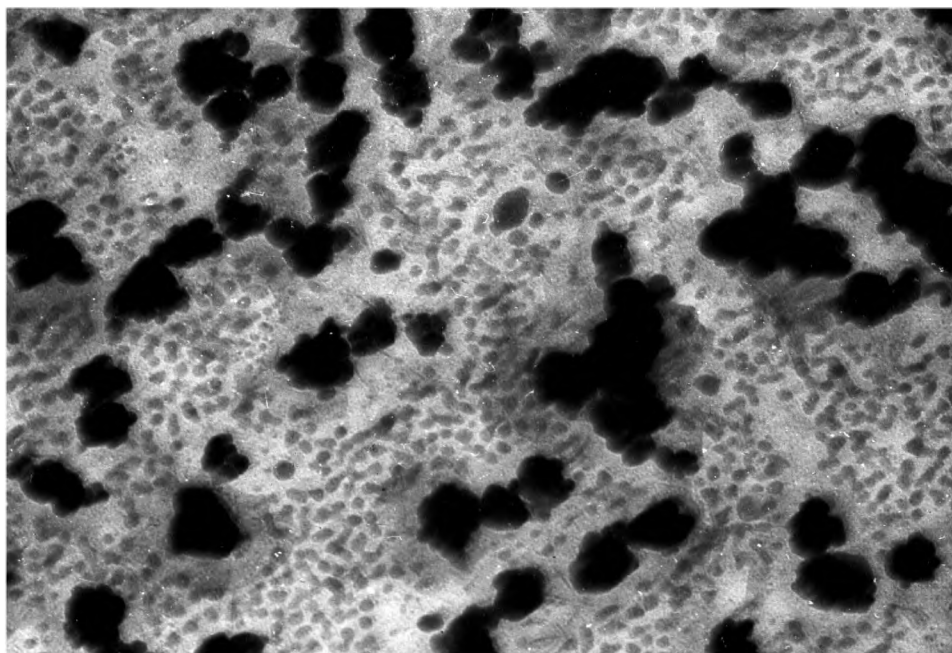


Рис. 3.11. Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (коллоидные частицы Au-Ag)
(изображение предоставлено профессором кафедры неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена Т. Б. Бойцовой)

Одним из существенных ограничений просвечивающей электронной микроскопии при исследовании коллоидных растворов является необходимость получения объекта в твердом состоянии в очень тонком слое (около 20 нм). Для этого изучаемое вещество наносят на тончайшие пленки из неполярного вещества, называемые *репликами*.

В отличие от просвечивающего электронного микроскопа, в *сканирующем (растровом) электронном микроскопе* изображение формируется при последовательном перемещении электронного луча по исследуемому объекту. Электроны рассеиваются на атомах образца, порождают вторичные электроны, рентгеновское и видимое излучение. Регистрируя углы рассеяния, интенсивность излучения и энергии вторичных электронов, можно изучать не только рельеф поверхности, но и химический состав образца, а также структуру образца в приповерхностном слое (десятки и сотни нанометров). В отличие от просвечивающего, с помощью сканирующего электронного микроскопа можно исследовать массивные образцы.

Исторический экскурс

Патент на просвечивающий электронный микроскоп в 1931 г. получил Р. Руденберг, а в 1932 г. немецкие инженеры М. Кнолл и Э. Руска построили первый прототип современного прибора. Использование просвечивающего электронного микроскопа для научных исследований было начато в конце 1930-х гг., и тогда же появился первый коммерческий прибор.

В конце 1930-х — начале 1940-х гг. появились первые сканирующие электронные микроскопы. В конце 1942 г. русский физик и инженер, основоположник телевидения В. Зворыкин в США опубликовал описание деталей первого сканирующего электронного микроскопа, позволяющего анализировать массивные образцы.

К началу 1950-х гг. сканирующие электронные микроскопы достигали разрешения 50 нм и обеспечивали трехмерный эффект воспроизведения поверхности. Массовое применение этих приборов в научных исследованиях началось в 1960-х гг., когда они достигли значительного технического совершенства.

Сегодня электронный микроскоп — вполне рядовой инструмент физико-химических исследований.

Еще один прибор для исследования наноразмерных объектов — *сканирующий (туннельный) зондовый микроскоп*, имеющий несколько разновидностей, важнейшие из которых — сканирующий туннельный микроскоп и сканирующий атомно-силовой микроскоп, были разработаны в 1980-е гг. Сканирующие зондовые микроскопы работают не на принципах оптики, поэтому к электронным микроскопам могут быть отнесены только условно.

В сканирующем туннельном микроскопе измеряется сила тока между поверхностью образца и иглой — зондом; измеряемая величина сильно зависит от зазора между зондом и поверхностью. Возникновение тока связано с квантовым эффектом туннелирования — электроны преодолевают вакуумный барьер между образцом и зондом. В сканирующем атомно-силовом микроскопе специальный зонд — кантилевер — регистрирует силы отталкивания и притяжения в зависимости от расстояния между образцом и зондом. В отличие от туннельного, атомно-силовой микроскоп позволяет исследовать поверхности проводящих и непроводящих твердых веществ, а также образцы, погруженные в жидкость, что дает возможность работать с органическими молекулами, включая ДНК. При сканировании сигнал преобразуется в графическое изображение, в результате выявляются детали с разрешением в сотые и даже тысячные доли нанометра.

В 1986 г. Нобелевская премия по физике была присуждена Эрнсту Руске — «За работу над электронным микроскопом» и Г. Биннигу и Г. Рореру — «За изобретение сканирующего туннельного микроскопа».

Резюме

Разрешающая способность электронного микроскопа составляет 0,2–0,3 нм, что позволяет получать изображение высокодисперсных частиц, отдельных молекул и атомов.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие оптические явления наблюдаются при освещении видимым светом золя хлорида серебра?
2. При каких условиях в дисперсной системе будет наблюдаться рассеяние света?
3. С чем связано явление опалесценции?
4. В чем заключается проявление эффекта Тиндаля? Каковы его причины?
5. Охарактеризуйте величины, входящие в уравнение Рэлея. Справедливо ли это уравнение в случае среднедисперсных систем?
6. Какую часть спектра поглощает сапфир — дисперсная система синего цвета?
7. Почему для того, чтобы привлечь внимание, в том числе в условиях тумана, дождя, пыли, используют красный свет (например, светофора), а не другие яркие цвета?
8. Частицы каких размеров можно рассмотреть в оптический микроскоп?
9. Объясните, чем отличается ультрамикроскоп от обычного оптического микроскопа.
10. Что такое разрешающая способность микроскопа?
11. Какими оптическими методами можно изучать высокодисперсные системы?

Задания для самостоятельной работы

- 3.1. Самостоятельно познакомьтесь с методами нефелометрии и турбидиметрии для изучения дисперсных систем.
- 3.2. Подберите материалы о возможностях современной электронной микроскопии и современных электронных микроскопах различной конструкции, проанализируйте работу изученных вами приборов с позиции оптических свойств дисперсных систем.
- 3.3. Подберите примеры произведений живописи и фотоискусства, в которых присутствует изображение эффекта Тиндаля.

Список дополнительной литературы

1. Аэрозоли Сибири // Оптика атмосферы и океана. — 2015. — Т. 28. — № 6 (317).
2. Егорова, О. В. С микроскопом на «ты» / О. В. Егорова. — СПб. : Интермедика, 2000.
3. Карманов, И. Н. Рассеяние света различными материалами / И. Н. Карманов, Н. А. Мещеряков. — Новосибирск : СГГА, 2002.
4. Кете, Р. Микроскоп / Р. Кете. — М. : Мир книги, 2007.

5. *Комаров, С. М.* Материал в нанотехнике / С. М. Комаров // Химия и жизнь. — 2015. — № 7.
6. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. — М. : Техносфера, 2009.
7. *Хлебцов, Н. Г.* Ослабление и рассеяние света в дисперсных средах : учеб. пособие / Н. Г. Хлебцов. — Саратов : Изд-во Саратовского университета, 2001.
8. *Эгертон, Р. Ф.* Физические принципы электронной микроскопии / Р. Ф. Эгертон. — М. : Техносфера, 2010.

Глава 4

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

После изучения главы 4 студент должен:

знать

- причины агрегативной устойчивости и неустойчивости дисперсных систем;
- основные положения теории устойчивости дисперсных систем ДЛФО;
- роль российских ученых в развитии теории устойчивости дисперсных систем;
- причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе

раздела фаз;

- строение ДЭС;
- причины влияния электролитов на строение ДЭС;
- механизмы коагуляции зольных электролитами;
- принципы защиты зольных;

уметь

- описывать действие сил притяжения и отталкивания в зависимости от расстояния между частицами;
- объяснять природу сил отталкивания между частицами;
- объяснять природу сил притяжения между частицами;
- описывать закономерности снижения потенциала по мере увеличения расстояния от поверхности;
- объяснять различие между потенциалом диффузного слоя и электрокинетическим потенциалом; соответствие электрокинетического потенциала потенциалу границы скольжения;
- объяснять причины, по которым ζ -потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС;
- описывать влияние электролитов и других внешних факторов на строение ДЭС;
- объяснять изменение строения ДЭС в процессе коагуляции зольных электролитами;
- объяснять причины явлений перезарядки зольных и «неправильных рядов коагуляции»;
- учитывать возможность перезарядки зольных при коагуляции электролитами, содержащими многозарядный ион-коагулятор;

владеть

- специальной терминологией, связанной с устойчивостью и коагуляцией дисперсных систем;
- навыками оценивания влияния концентрации, размера, заряда ионов, обладающих коагулирующим действием, на строение ДЭС и коагуляцию золя;
- навыками сравнения коагулирующего действия и порогов коагуляции различных электролитов;
- методами определения порога коагуляции зольных электролитами в лаборатории.

Изучив эту главу, вы:

- узнаете причины агрегативной устойчивости и неустойчивости дисперсных систем;
- познакомитесь с теорией устойчивости дисперсных систем Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека;
- узнаете о возникновении и строении двойного электрического слоя на границе раздела фаз;
- узнаете о последствиях воздействия электролита на строение двойного электрического слоя и устойчивость дисперсных систем;
- научитесь оценивать влияние электролита на коагуляцию золей.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- овладел понятиями: золь, коллоидная частица, мицелла, коагуляция;
- умеет записывать строение мицеллы лиофобного золя и коллоидной частицы;
- знаком с теорией электролитической диссоциации;
- имеет представление о силах притяжения и отталкивания между телами.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, советуем обратиться к материалу гл. 1 и 2, учебным пособиям по общей химии (раздел «Теория электролитической диссоциации»), физической химии (раздел «Растворы электролитов») и физике (разделы «Работа и энергия», «Электричество»).

4.1. Устойчивость дисперсных систем

Устойчивость — это способность системы сохранять постоянство своих свойств во времени или при достаточно сильном изменении условий. Наиболее общим свойством дисперсных систем является равномерность распределения частиц дисперсной фазы по всему объему системы. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: агрегативную и седиментационную (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Устойчивость дисперсных систем

Понятие об агрегативной (как устойчивости к слипанию частиц) и седиментационной устойчивости (как устойчивости к оседанию частиц) дисперсных систем впервые введено российским физикохимиком Н. П. Песковым.

Николай Петрович Песков наряду с теоретическими проблемами разрабатывал вопросы практического приложения коллоидной химии (крашение, дубление, проклейка и др.). Им впервые введено понятие об агрегативной и о седиментационной устойчивости дисперсных систем. Н. П. Песков — автор учебника по коллоидной химии, по которому обучались несколько поколений студентов в 1920—1940 гг.

Агрегативная устойчивость — это способность системы противостоять слипанию и укрупнению частиц, т.е. устойчивость к коагуляции. Часто понятие агрегативной устойчивости используется в узком смысле — как способность дисперсной системы Т/Ж противостоять коагуляции при введении в нее электролита. Это объясняется тем, что длительное время введение электролитов оставалось единственным способом дозированного воздействия на состояние системы, результаты которого можно было увидеть, зарегистрировать и принять в качестве характеристики устойчивости.

Однако все дисперсные системы вследствие избытка поверхностной энергии стремятся самопроизвольно перейти в более выгодное энергетическое состояние, в том числе и путем укрупнения частиц, и не только под воздействием электролита. Наименьшей агрегативной устойчивостью обладают высокодисперсные системы. В таких дисперсных лиофобных системах, как золи, эмульсии, туманы, всегда имеется тенденция к укрупнению частиц. Леофильные системы, где практически нет избытка поверхностной энергии, агрегативно устойчивы.

◄◄ Классификация дисперсных систем на высоко-, средне- и грубодисперсные рассмотрена в подпараграфе 1.4.3, на леофильные и леофобные — в подпараграфе 1.4.4.

Седиментационная устойчивость — это устойчивость к оседанию частиц. Как правило, седиментационно-неустойчивыми оказываются средне- и грубодисперсные системы. Высокодисперсные системы устойчивы к седиментации.

►► Седиментационная устойчивость будет разобрана в подпараграфе 8.4.1.

Естественно, что низкая агрегативная устойчивость приводит к укрупнению частиц, а крупные частицы могут оседать, поэтому существует глубокая *связь между агрегативной и седиментационной устойчивостью*. В любом случае нарушение агрегативной устойчивости ведет к укрупнению и коагуляции. В то же время известны золи, которые могут устойчиво существовать в течение нескольких лет, например золи золота, иодида серебра, сульфида мышьяка. Проблема устойчивости коллоидных систем является одной из важнейших в коллоидной химии.

Резюме

Различают агрегативную устойчивость (к слипанию и укрупнению частиц) и седиментационную устойчивость (к оседанию) дисперсных систем.

4.2. Теория устойчивости дисперсных систем ДЛФО

Агрегативная устойчивость/неустойчивость системы зависит от возможности контакта частиц; для слипания частицы должны сблизиться на определенное расстояние. В теории агрегативной устойчивости, известной под названием *теория ДЛФО* (первые буквы фамилий авторов теории: Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау, Россия, и Э. Фервей и Дж. Т. Овербек, Голландия), рассматривается *совместное действие сил притяжения и сил отталкивания* между частицами.

Исторический экскурс

Борис Владимирович Дерягин — выдающийся ученый, внесший неоценимый вклад практически в каждый раздел коллоидной химии. Исследуя свойства глинистых суспензий, он установил, что тонкие слои воды между отдельными частицами суспензии обладают свойствами, отличными от свойств воды в объеме, в том числе расклинивающим давлением, препятствующим сближению частиц. Совместное рассмотрение сил притяжения и отталкивания объясняло устойчивость системы. Эти исследования наряду с количественными расчетами и выявлением критерия устойчивости были опубликованы Б. В. Дерягиным совместно с Львом Давидовичем Ландау в нескольких научных статьях 1935—1941 гг.; за рубежом об этих работах узнали значительно позже.

Голландские ученые Э. Фервей (Vervey) и Дж. Т. Овербек (Overbek) также занимались исследованиями в этой области. Э. Фервей в 1934 г. защитил диссертацию, посвященную изучению двойного электрического слоя и стабильности лиофобных коллоидов. Позднее им была опубликована серия статей, где рассматривается действие электрических сил и сил Лондона — Ван-дер-Ваальса между коллоидными частицами, находящимися в растворе электролита. А в 1948 г. в соавторстве с Овербеком вышла его монография «Теория стабильности лиофобных коллоидов»¹.

Вопрос о научном приоритете относительно создания теории разрешился признанием заслуг всех четырех авторов.

Силы притяжения — это силы межмолекулярного взаимодействия (силы Лондона — Ван-дер-Ваальса). Силы притяжения, возникающие между отдельными атомами, проявляются на очень малых расстояниях порядка атомных размеров. При взаимодействии частиц вследствие аддитивности дисперсионных сил притяжение между частицами проявляется на значительно больших расстояниях. Энергия притяжения обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами:

$$E_{\text{пр}} = -\frac{A^*}{12\pi x^2} \approx -\frac{1}{x^2}.$$

Силы отталкивания между частицами имеют электростатическую природу. Электростатическая энергия отталкивания, возникающая при перекрытии диффузных слоев, уменьшается с увеличением расстояния по экспоненте:

$$E_{\text{от}} = \frac{2\epsilon\epsilon_0\varphi_d^2}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} \approx e^{-x}.$$

¹ Vervey E. J., Overbeek J. Th. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. N. Y. : Elsevier, 1948.

В приведенных выше формулах для энергий притяжения и отталкивания A^* — константа Гамакера; x — расстояние между частицами; ϵ — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; $\epsilon^0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — электрическая постоянная; ϕ_d — потенциал диффузного слоя; λ — толщина диффузного слоя двойного электрического слоя (ДЭС).

►► Подробнее о строении ДЭС, включающего адсорбционный и диффузный слой, см. в параграфе 4.3.

Энергии притяжения присваивают знак «минус», энергии отталкивания — знак «плюс». Энергии притяжения и отталкивания рассматриваются в теории ДЛФО как составляющие расклинивающего давления между частицами. Действие энергий притяжения и отталкивания в зависимости от расстояния между частицами показано на рис. 4.2.

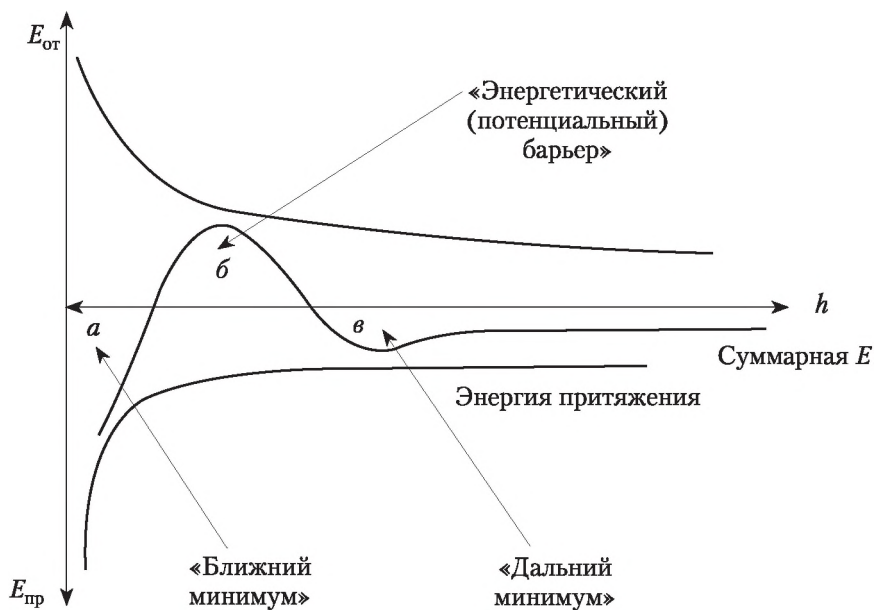


Рис. 4.2. Схематическое изображение зависимости энергий притяжения и отталкивания от расстояния между частицами твердой фазы

На результирующей кривой суммарной энергии на рис. 4.2 можно выделить три участка.

Участок а. На малых расстояниях между коллоидными частицами (до 100 нм) преобладают силы притяжения, возникает энергетическая яма или ближний энергетический минимум. Если частицы сблизятся на такое расстояние, произойдет коагуляция под влиянием сил притяжения. Коагуляция в таких случаях необратима.

Участок б. На средних расстояниях электростатические силы отталкивания больше сил межмолекулярного притяжения, возникает энергетический максимум — потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц; высота барьера зависит от заряда поверхности и толщины диффузного слоя.

Если потенциальный барьер высок, частицы не в состоянии его преодолеть, то коагуляция не происходит. Возможности преодоления барьера определяются его снижением (уменьшение заряда поверхности и сил отталкивания между частицами, например при воздействии электролита) или увеличением энергии частиц (нагревание).

►► Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя разобрано в подпараграфе 4.3.3.

Далее под влиянием сил притяжения частицы сближаются, и происходит коагуляция. Если частицы не могут преодолеть барьер, то коагуляция не происходит и система может сохранять агрегативную устойчивость достаточно долго.

Участок в. На относительно больших расстояниях (около 1000 нм) также преобладают силы притяжения, образуя на результирующей кривой так называемый *дальний минимум*. Глубина дальнего минимума индивидуальна для каждой системы. При незначительном дальнем минимуме сближению частиц препятствует потенциальный барьер.

Если дальний минимум достаточно глубок, то частицы при сближении не могут покинуть потенциальной ямы и остаются в равновесном состоянии на соответствующем расстоянии друг от друга, сохраняя свою индивидуальность.

Наличие высокого потенциального барьера препятствует более тесному сближению частиц, между ними сохраняется прослойка жидкости. Система в целом сохраняет дисперсность, представляя собой рыхлый осадок — коагулянт, или флокулянт. Такое состояние отвечает обратимости коагуляции; возможен перевод системы в состояние золя (пептизация).

◄◄ Пептизация — один из методов получения дисперсных систем, см. параграф 2.4.

При большой концентрации дисперсной фазы может образоваться структурированная система — гель.

►► Особенности структурированных систем более подробно обсуждаются в параграфе 9.4.

Резюме

Агрегативная устойчивость системы (устойчивость к коагуляции) во многом определяется наличием электрического заряда на поверхности.

4.3. Двойной электрический слой

4.3.1. Образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз

Существование избыточной поверхностной энергии на границе раздела граничащих фаз проявляется в различных поверхностных явлениях. При контакте твердой фазы с раствором, содержащим ионы, поверхностная энергия проявляется в возникновении в непосредственной близости к поверхности двойного электрического слоя (ДЭС).

Образование ДЭС на границе раздела фаз есть следствие возникновения на этой границе электрического заряда.

Ионы, обуславливающие заряд поверхности, называются *потенциалопределяющими*. Заряд поверхности компенсируется благодаря концентрированию вблизи нее ионов противоположного знака, называемых *противоионами*.

Причины возникновения заряда могут быть различными.

Во-первых, возможна *диссоциация* соединений, входящих в состав твердой фазы. Например, на поверхности кремнеземных материалов (стекло, кварц и т.д.) при контакте с водой молекулы SiO_2 образуют кремниевую кислоту:



при диссоциации которой поверхность SiO_2 заряжается отрицательно за счет ионов HSiO_3^- , а дисперсионная среда — положительно (рис. 4.3).

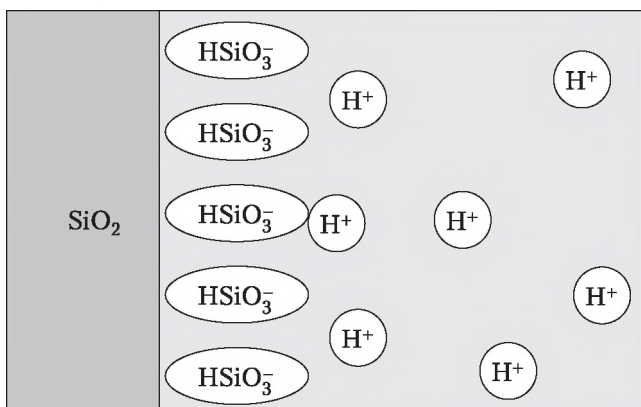


Рис. 4.3. Образование заряда на поверхности SiO_2

В этом случае ионы HSiO_3^- — потенциалопределяющие, ионы H^+ — противоионы. Причина возникновения ДЭС — диссоциация соединений, входящих в состав твердой фазы

Во-вторых, на поверхности твердой фазы может происходить *адсорбция ионов* электролита из раствора. Именно такой случай обсуждался при рассмотрении строения мицеллы лиофобного золя. При этом согласно правилу Фаянса — Панета преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав твердой фазы или изоморфные с ними.

«Правило Фаянса — Панета и адсорбция ионов на поверхности твердой фазы при образовании мицеллы лиофобного золя описаны в параграфе 2.5.

Например, на поверхности частиц золя иодида серебра AgI в присутствии нитрата серебра AgNO_3 преимущественно адсорбируются ионы Ag^+ , а в присутствии в растворе галогенидов металлов — галогенид-ионы (рис. 4.4).

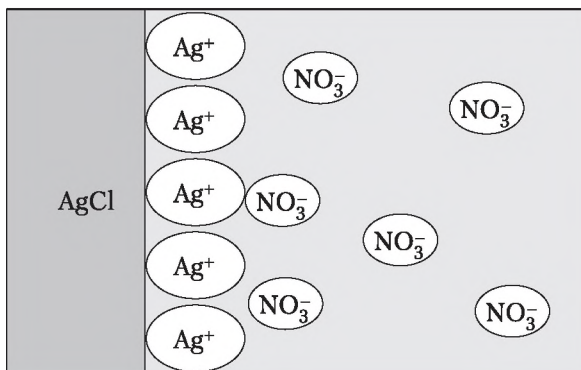


Рис. 4.4. Образование заряда на поверхности AgCl при избытке ионов Ag^+

В этом случае ионы Ag^+ — потенциалопределяющие, ионы NO_3^- — противоионы. Причина возникновения ДЭС — адсорбция ионов электролита из раствора.

Оба описанных явления — и диссоциация поверхностных соединений, и адсорбция ионов из раствора — приводят к образованию первого (потенциалопределяющего) слоя ионов, придающих поверхности твердой фазы заряд (положительный или отрицательный). При этом система в целом сохраняет электронейтральность, заряд поверхности компенсируется ионами противоположного знака. Так у поверхности образуется *двойной электрический слой* ионов.

►► Подробнее строение ДЭС рассмотрено в подпараграфе 4.3.2.

Резюме

Образование заряда поверхности и ДЭС на границе раздела фаз — следствие диссоциации поверхностных соединений или адсорбции заряженных частиц из дисперсионной среды как стремления системы к снижению поверхностной энергии.

4.3.2. Строение двойного электрического слоя. Электрокинетический потенциал

В целом ДЭС электронейтрален. Его размеры и строение определяются свойствами системы (свойства твердой фазы, природа и концентрация присутствующих в растворе ионов).

◄◄ Причины возникновения заряда на поверхности обсуждались в подпараграфе 4.3.1.

Согласно современным представлениям некоторое количество противоионов прочно связаны с твердой поверхностью (стенка сосуда, ядро коллоидной частицы) в результате действия как электростатических, так и адсорбционных сил и образуют так называемый *плотный, или адсорбционный, слой* противоионов (рис. 4.5). Толщина плотного слоя определяется размерами противоионов и составляет несколько молекулярных диаметров (около 1 нм).

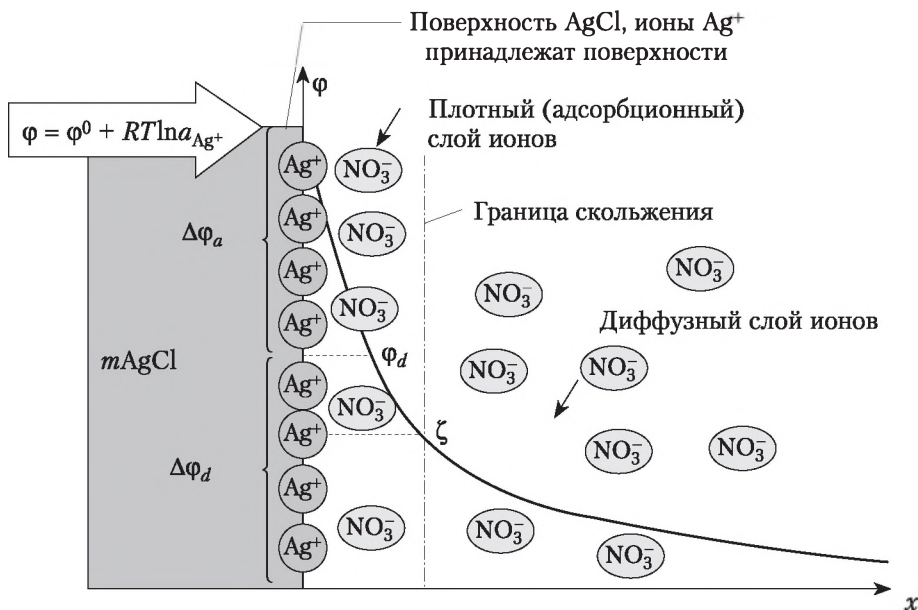
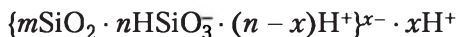


Рис. 4.5. Строение двойного электрического слоя:

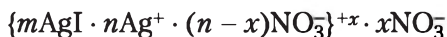
ϕ_d — потенциал диффузного слоя; ζ — электрокинетический потенциал

Остальные противоионы находятся на большем расстоянии от поверхности, образуя *диффузный слой*, удерживаемый вблизи поверхности только электростатическими силами. В результате теплового движения противоионы диффузного слоя могут перемещаться вглубь жидкости, поэтому физическую границу диффузного слоя определить трудно, а за его эффективную толщину принимают расстояние, на котором потенциал поверхности ϕ снизился в e раз. Толщина диффузного слоя зависит от концентрации электролитов в растворе.

Строение ДЭС выражают при помощи формульной записи, например для SiO_2 при контакте с водой (см. рис. 4.3) имеем



или для золя иодида серебра при избытке ионов Ag^+ (см. рис. 4.4)



◀ О формульной записи строения мицеллы лиофобного золя см. в параграфе 2.3.

Поверхностный потенциал частицы ϕ определяется свойствами поверхности (величиной стандартного электродного потенциала ϕ^0 и концентрацией электролита) и может быть рассчитан по уравнению Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура; F — постоянная Фарадея; n — величина заряда; a — активность иона электролита в растворе.

Падение потенциала поля в ДЭС согласно современным представлениям происходит резко (почти по прямой) в пределах адсорбционного и более плавно (по экспоненте) — в области диффузного слоя:

$$\varphi = \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_d,$$

где $\Delta\varphi_a$ — падение потенциала в адсорбционном слое; $\Delta\varphi_d$ — падение потенциала в диффузном слое (см. рис. 4.5).

При относительном перемещении фаз независимо от причин, его вызывающих, происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения. При этом противоионы адсорбционного слоя не покидают поверхности, а противоионы диффузного слоя движутся вместе с жидкой фазой. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве ионов диффузионного слоя от твердой фазы, называют *электрокинетическим* или *ζ -потенциалом* («дзета-потенциал»).

Плоскость скольжения может быть несколько смещена от границы адсорбционного и диффузного слоев, что зависит от гидродинамических факторов: скорости относительного смещения фаз, вязкости среды, природы фаз и пр. Соответственно, от этих факторов зависит и значение ζ -потенциала. Поэтому ζ -потенциал близок (обычно несколько меньше) к значению потенциала диффузного слоя: $\zeta \leq \varphi_d$. Электрокинетический потенциал является важной характеристикой строения ДЭС, он определяет агрегативную устойчивость дисперсных систем (высоту потенциального барьера). Величина ζ -потенциала составляет от нескольких сотых до десятых вольта. В агрегативно-устойчивых золях ζ -потенциал равен 0,08–0,1 В.

◀◀ О высоте потенциального барьера в теории ДЛФО см. в параграфе 4.2.

◀◀ Об агрегативной устойчивости см. в параграфе 4.1.

Отметим, что наличие ζ -потенциала проявляется в электрокинетических явлениях — явлениях, связанных с проявлением заряда поверхности при относительном смещении фаз. Электрокинетические явления лежат в основе методов измерения ζ -потенциала.

▶▶ Электрокинетические явления подробно описаны в гл. 5.

Важнейшими факторами, от которых зависит ζ -потенциал, являются термодинамический потенциал поверхности φ и толщина диффузного слоя. На величину ζ -потенциала оказывают влияние температура (при ее повышении усиливается десорбция потенциалопределяющих ионов, уменьшается φ , усиливается диффузия противоионов и ДЭС расширяется, что ведет к снижению ζ -потенциала); рН раствора (ионы H^+ и OH^- обладают высокой адсорбционной способностью); концентрация золя; диэлектрическая проницаемость; вязкость дисперсионной среды.

Наиболее сильное влияние на строение двойного электрического слоя и величину ζ -потенциала оказывает добавление электролитов.

▶▶ Влияние электролитов на строение ДЭС рассмотрено в подпараграфе 4.3.3.

Резюме

ДЭС на границе раздела фаз состоит из слоя потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов. Противоионы в свою очередь распределены между адсорбционным (плотным) и диффузным слоями. В целом ДЭС электронейтрален. Электрокинетический потенциал проявляется при относительном смещении фаз и разрыве ДЭС по плоскости скольжения.

4.3.3. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя

Увеличение концентрации электролита влечет за собой появление большого количества противоионов в дисперсионной среде, уменьшается разность между их концентрацией в адсорбционном и диффузном слоях, ослабевает диффузия из плотного слоя в диффузный.

◀ О строении ДЭС, составе адсорбционного и диффузного слоев см. в подпараграфе 4.3.2.

При этом полный потенциал (ϕ) и общее количество противоионов в ДЭС практически не изменяются, происходит лишь перераспределение противоионов между адсорбционным и диффузными слоями. Соответственно число противоионов в адсорбционном слое увеличивается, а в диффузном слое уменьшается. Такое изменение ДЭС приводит к уменьшению как ϕ_d , так и ζ -потенциала. На рис. 4.6 показано изменение потенциала диффузного слоя и электрокинетического потенциала до и после добавления электролита к золю.

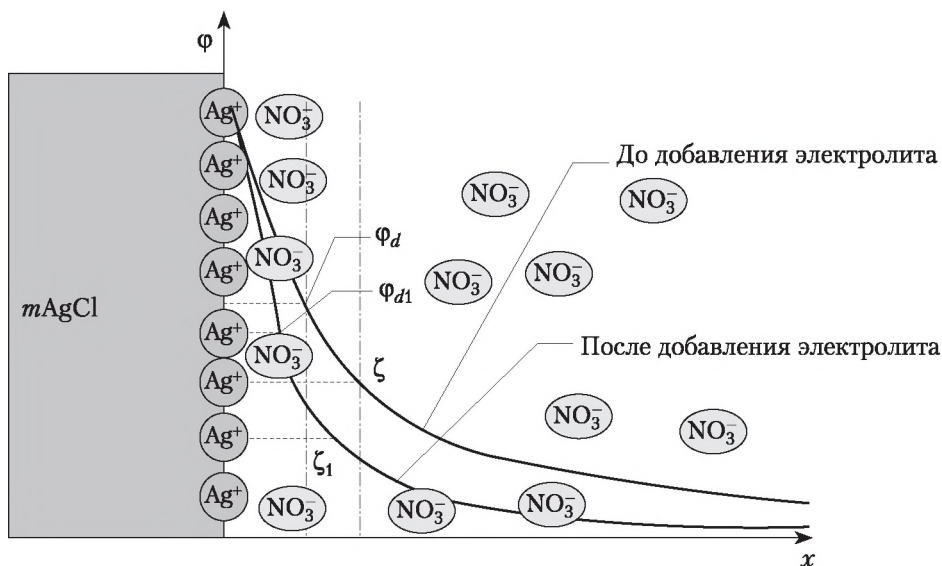


Рис. 4.6. Изменение потенциала диффузного слоя и электрокинетического потенциала двойного электрического слоя при добавлении электролита:

ϕ_d и ζ — потенциалы до добавления электролита;
 ϕ_{d1} и ζ_1 — после добавления электролита

Снижение φ_d и ζ , а значит, и заряда поверхности облегчает преодоление потенциального барьера между частицами, силы притяжения становятся больше, чем силы отталкивания, и происходит коагуляция.

Притяжение противоионов к поверхности ведет к уменьшению толщины диффузного слоя, уменьшается и толщина ДЭС. При этом изменяется и положение границы скольжения.

◀◀ О толщине диффузного слоя и границе ДЭС см. в подпараграфе 4.3.2.

При дальнейшем увеличении концентрации электролита в растворе электрокинетический потенциал будет постепенно снижаться по мере сжатия ДЭС (рис. 4.7).

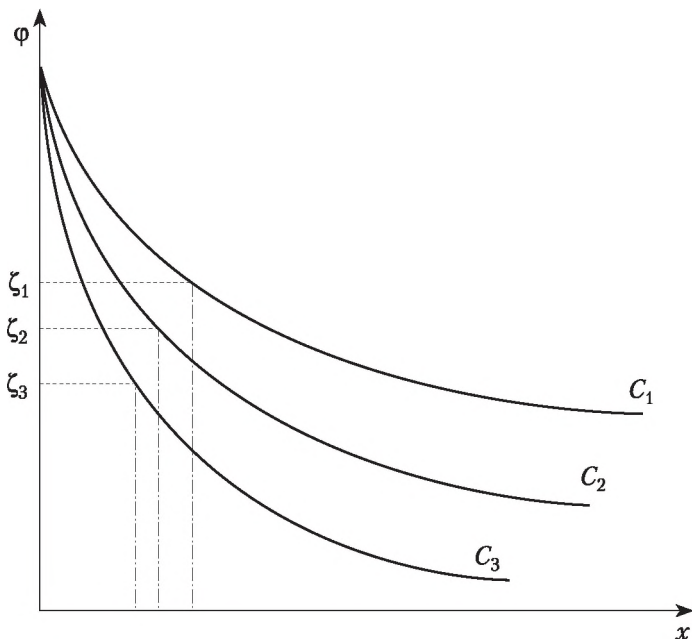


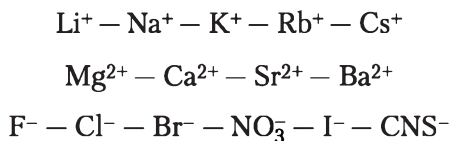
Рис. 4.7. Влияние концентрации противоионов на величину ζ -потенциала ($C_1 < C_2 < C_3$; $\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3$)

Перераспределение ионов между плотным и диффузным слоями при повышении концентрации электролита в конце концов приведет к ситуации, когда все противоионы будут находиться в адсорбционном слое и ζ -потенциал станет равным нулю (*изоэлектрическое состояние*, или *изоэлектрическая точка*). Заметим, что коагуляция электролита происходит значительно раньше, чем когда ζ -потенциал снизится до нуля, для наступления коагуляции достаточно снижения ζ -потенциала до 0,02—0,03 В.

Изоэлектрическое состояние может быть достигнуто не только при увеличении концентрации электролита в дисперсионной среде, но и при появлении в ней ионов меньшего размера или большего заряда.

▶▶ Подробнее о достижении изоэлектрического состояния при появлении ионов см. в параграфе 4.4.

При уменьшении размера ионов одинаковой валентности (например, в пределах одной группы периодической системы) при одинаковой молярной концентрации эффект сжатия ДЭС и уменьшения ζ -потенциала усиливается. Ионы одинаковой валентности располагаются в так называемые *лиотропные ряды* (в порядке возрастания коагулирующего действия в водной среде):



Лиотропные ряды (или ряды Гофмейстера) — это последовательность ионов в порядке усиления или ослабления их влияния на свойства растворителя (лиотропного действия). В такой же последовательности изменяются способность ионов адсорбироваться из водных растворов, их высаливающее действие, влияние на растворимость белков, коагуляцию, набухание гелей, а также при действии на биологические процессы, например на возбудимость мышц и нервов.

В лиотропных рядах слева направо растёт кристаллографический радиус, одновременно уменьшается радиус гидратированного иона, увеличивается способность иона адсорбироваться на заряженной поверхности при вхождении в плотный слой. Соответственно возрастает влияние ионов на сжатие ДЭС и уменьшение ζ -потенциала.

При *увеличении заряда противоионов* (при неизменной молярной концентрации) вследствие их более сильной поляризуемости и адсорбируемости сжатие ДЭС и уменьшение ζ -потенциала значительно усиливаются по сравнению с однозарядными ионами. Внедрение многозарядного противоиона (например, Fe^{3+}) в плотный слой приводит к резкому падению потенциала вплоть до изоэлектрической точки, а при сверхэквивалентном содержании такого иона в плотном слое произойдет *перезарядка* коллоидной частицы, и знак ζ -потенциала изменится с отрицательного на положительный (или наоборот, в зависимости от исходного заряда поверхности и знака противоионов). Чем больше заряд противоиона, тем сильнее его влияние на строение ДЭС.

Влияние электролитов на строение ДЭС и величину электрокинетического потенциала необходимо учитывать при объяснении коагуляции золей электролитами и измерениях ζ -потенциала электрокинетическими методами.

►► О влиянии концентрации, размера и заряда ионов на коагуляцию золей электролитами см. в параграфе 4.4.

Резюме

При увеличении концентрации электролита, уменьшении размера или увеличении заряда противоионов происходят сжатие двойного электрического слоя и снижение ζ -потенциала.

4.4. Коагуляция зольей электролитами

4.4.1. Коагулирующее действие ионов. Порог коагуляции

Повторим, что *коагуляцией* называют самопроизвольное укрупнение (слипание) частиц твердой дисперсной фазы в золях. Коагуляция происходит, когда силы притяжения между частицами превышают силы отталкивания, причем для этого достаточно снижение ζ -потенциала не до нуля, а до критического значения 0,02—0,03 В.

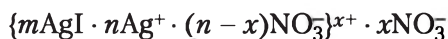
◀◀ Совместное действие сил притяжения и отталкивания описывается теорией ДЛФО, см. параграф 4.2.

Коагуляция связана с уменьшением толщины диффузного слоя и, следовательно, с усилением электростатического взаимодействия между ядром коллоидной частицы и противоионами. Сила такого взаимодействия в соответствии с законом Кулона прямо пропорциональна зарядам (ядра коллоидной частицы и противоионов) и обратно пропорциональна квадрату расстояния между их центрами.

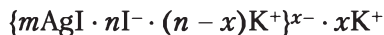
Наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции* C_k . Экспериментально C_k определяют визуально по помутнению раствора или выпадению осадка, а также фотоколориметрически, измеряя оптическую плотность.

▶▶ На практике с фотоколориметрическим способом определения порога коагуляции вы познакомитесь при выполнении лабораторной работы 2 «Определение порогов коагуляции зольей электролитами» (см. параграф Л.2).

Коагулирующее действие оказывают только ионы, *противоположные по заряду ядру* коллоидной частицы. Золь строения



будет коагулировать под действием анионов, а золь строения



— под действием катионов. Таким образом, коагуляция золя может произойти под действием любого электролита, поскольку в растворе любого электролита имеются и анионы, и катионы. Введение в золь раствора NaCl вызовет коагуляцию любого из этих двух зольей, но в первом случае ионом-коагулятором является Cl^- , а во втором — Na^+ .

Резюме

Коагулирующим действием обладают ионы, противоположные по знаку заряда коллоидной частице. Наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется порогом коагуляции.

4.4.2. Коагуляция при воздействии одноименного иона

Рассмотрим *концентрационную* коагуляцию, когда в золь добавляют электролит, содержащий ион, одноименный с противоионом ДЭС. Напри-

мер, на золь строением $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- \cdot (n - x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$ действуют раствором KCl. В этом случае коагулятором является ион K^+ . Так как концентрация противоионов K^+ в растворе увеличится, естественно, увеличится их концентрация в адсорбционном слое; значит, в диффузном слое их останется меньше (рис. 4.8).

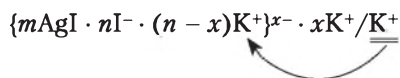


Рис. 4.8. Коагуляция золя иодида серебра при избытке ионов K^+

Общее число противоионов, необходимых для компенсации потенциалопределяющих ионов, остается прежним, но изменится их распределение в ДЭС, диффузный слой уменьшается. В целом ДЭС становится тоньше (сжимается).

Может быть достигнуто такое состояние, когда все противоионы находятся в адсорбционном слое, в этом случае ζ -потенциал будет равен нулю (изоэлектрическое состояние): $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- \cdot n\text{K}^+\}$.

Коагуляция золя может произойти намного раньше, чем будет достигнуто изоэлектрическое состояние. Как только при увеличении концентрации электролита заряд коллоидной частицы снизится до некоторой критической величины, силы отталкивания не смогут противостоять силам притяжения между частицами и произойдет коагуляция.

Резюме

При увеличении концентрации электролита, содержащего ион, одноименный противоионам коллоидной частицы, происходит перераспределение ионов внутри ДЭС, сопровождающееся уменьшением ζ -потенциала. Уменьшается электростатическое отталкивание частиц, снижается их агрегативная устойчивость, и происходит коагуляция.

4.4.3. Коагуляция при воздействии неоднородного иона

Рассмотрим ситуацию, когда добавляемый электролит не имеет ионов, входящих в ДЭС. В этом случае ион, заряд которого одинаков по знаку и величине с зарядом противоиона, будет конкурировать с ним за нахождение в ДЭС. В примере на рис. 4.9 ион цезия вытесняет ион калия из адсорбционного слоя, поскольку он сильнее притягивается к ядру коллоидной частицы.

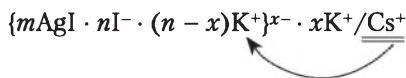


Рис. 4.9. Коагуляция золя иодида серебра при избытке ионов Cs^+

Влияние иона-конкурента на строение ДЭС зависит от его способности к сжатию ДЭС и уменьшению ζ -потенциала. Равнозарядные ионы меньшего размера способны вытеснять из адсорбционного слоя более крупные. Размеры гидратированных ионов уменьшаются в лиотропных рядах.

◀◀ О лиотропных рядах рассказано в подпараграфе 4.3.3.

Таким образом, чем меньше радиус гидратированного иона, тем выше его коагулирующее действие и меньше порог коагуляции.

◀◀ Порог коагуляции рассматривался в подпараграфе 4.4.1.

Пример 4.1. Гидратированные ионы Cs^+ по размеру меньше гидратированных ионов K^+ , поэтому коагулирующее действие иона Cs^+ на отрицательно заряженный золь иодида серебра выше, чем иона K^+ . Соответственно, при равных молярных концентрациях раствор CsCl — более эффективный коагулятор, чем KCl . Гидратированный ион CNS^- меньше, чем NO_3^- , но утверждать, что его коагулирующее действие на положительно заряженный золь иодида серебра выше, было бы бессмысленно, поскольку добавление к золю раствора, содержащего ионы CNS^- , вызовет образование нерастворимого роданида серебра.

Резюме

При условии равного заряда гидратированные ионы меньшего размера обладают большей способностью сжимать ДЭС и более сильным коагулирующим действием.

4.4.4. Коагуляция электролитами, содержащими многозарядный ион. Правило Шульце — Гарди

При ведении в золь строения $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- \cdot (n - x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$ раствора, содержащего двух- или трехзарядный катион (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}), следует ожидать замещения ионов K^+ в адсорбционном слое ионами Zn^{2+} или Al^{3+} , которые сильнее притягиваются к ядру коллоидной частицы и которых для компенсации заряда ядра требуется меньше (рис. 4.10).

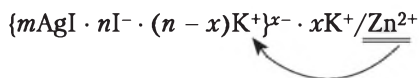


Рис. 4.10. Коагуляция золя иодида серебра при избытке ионов Zn^{2+}

Коагуляция золя и изoeлектрическое состояние наступают при меньших концентрациях электролита (по сравнению с электролитами, содержащими однозарядный ион-коагулятор). Влияние заряда иона на его коагулирующую способность описывается *правилом Шульце — Гарди*: коагулирующая способность иона тем больше, чем больше его заряд:

$$C_k \approx \frac{1}{z^6},$$

где C_k — порог коагуляции; z — заряд иона-коагулятора.

◀◀ О пороге коагуляции см. в параграфе 4.4.1.

Определено соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов C_{k1} , C_{k2} и C_{k3} :

$$C_{k1} : C_{k2} : C_{k3} = \frac{1}{1^6} = \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,016 : 0,0014 = 729 : 64 : 1.$$

Это эмпирическое правило соблюдается при определенных условиях, связанных с диапазоном концентраций, наличием примесей и т.п.

На практике *порог коагуляции* зависит от способа его определения и *может сильно варьироваться*, отличаясь от ожидаемого по правилу Шульце — Гарди в несколько раз. Важно, что пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов различаются в десятки и сотни раз. Это необходимо учитывать при получении золей и работе с ними.

►► На практике с использованием явления коагуляции золей для определения знака заряда коллоидной частицы вы познакомитесь при выполнении лабораторных работ 1 «Получение и свойства дисперсных систем» и 2 «Определение порогов коагуляции золей электролитами» (см. параграфы Л.1 и Л.2).

Резюме

Коагулирующая способность иона тем больше, чем больше его заряд. Пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов соотносятся обратно пропорционально зарядам ионов в шестой степени (правило Шульце — Гарди).

4.4.5. Перезарядка золя.

Явление «неправильных рядов» коагуляции

В процессе коагуляции при сверхэквивалентном содержании многозарядного иона-коагулятора (при превышении суммарного заряда «новых» противоионов значения заряда ядра коллоидной частицы) может произойти перезарядка коллоидной частицы (*перезарядка золя*).

Так, при добавлении к золю строения $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- \cdot (n - x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$ раствора, содержащего двух- или трехзарядный катион (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}), в результате ионного обмена в адсорбционном слое ионов Zn^{2+} (или Mg^{2+} , Al^{3+}) может оказаться так много, что они не только полностью скомпенсируют отрицательный заряд потенциалопределяющих ионов (*изоэлектрическое состояние*), но и окажутся в избытке, придавая коллоидной частице положительный заряд (рис. 4.11).

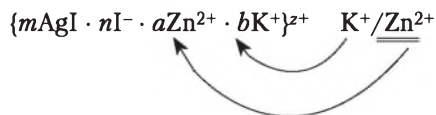
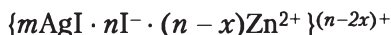


Рис. 4.11. Ионный обмен между ионами ДЭС

Если представить, что все ионы K^+ плотного слоя заместились ионами Zn^{2+} , то строение гипотетической частицы можно выразить следующим образом:



Как очевидно, заряд коллоидной частицы изменился на противоположный по знаку. Если заряд новых частиц будет достаточно высок, то они начнут отталкиваться друг от друга и произойдет пептизация — «растворение» осадка до состояния золя.

◀◀ Процесс пептизации описан в параграфе 2.4.

При постепенном добавлении к золю электролита, содержащего трех- или четырехвалентные ионы-коагуляторы, можно наблюдать чередование состояния устойчивого золя, затем коагуляции, затем перехода системы вновь в состояние устойчивого золя и вновь коагуляции. Это чередование называют явлением «неправильных рядов» коагуляции.

Интерактивный компонент

Используя полученные знания о строении коллоидной частицы и коагуляции золь электролитами, объясните явление «неправильных рядов» коагуляции.

Рассмотрим явление на примере золя строением $\{mAgI \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+\}^{x-} \cdot xK^+$, в качестве коагулятора выберем раствор хлорида алюминия. Коагулирующее действие оказывает ион Al^{3+} .

По мере увеличения концентрации $AlCl_3$ сначала золь устойчив; его ζ -потенциал еще достаточно велик для обеспечения отталкивания между частицами. С увеличением концентрации ионов Al^{3+} он постепенно снижается, достигая критического значения $\zeta_{\text{крит}}$, происходит коагуляция золя (рис. 4.12, точка A, порог коагуляции C_1). Внешне это проявится в помутнении раствора или выпадении осадка.

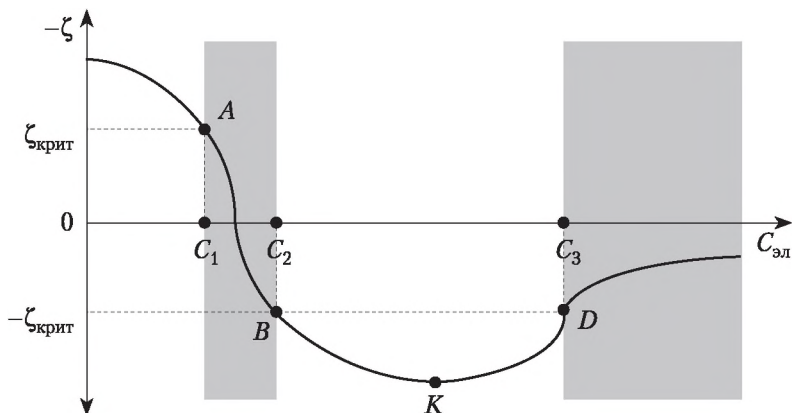


Рис. 4.12. «Неправильные ряды» коагуляции. Изменение ζ -потенциала и чередование зон устойчивости и неустойчивости при введении в золь электролита, содержащего многовалентные противоионы. Зоны неустойчивости затемнены

При дальнейшем прибавлении электролита ζ -потенциал снижается до нуля (изоэлектрическое состояние), затем ζ -потенциал меняет знак на противоположный (происходит перезарядка золя). При концентрации C_2 ζ -потенциал вновь превышает критическое значение, но теперь он обратен по знаку ζ -потенциалу исходного золя, наблюдается «растворение» осадка, т.е. переход осадка в устойчивый золь с частицами противоположного заряда (точка B на рис. 4.12).

В перезаряженном золе положительный заряд частиц и их ζ -потенциал некоторое время возрастают, а затем начинают снижаться. Точка K соответствует максимальному значению ζ -потенциала перезаряженного золя. После точки K происходит окончательная коагуляция по концентрационному механизму.

Концентрация C_3 отвечает порогу коагуляции перезаряженного золя, а точка D — соответствующему критическому значению ζ -потенциала.

Взаимная коагуляция (*гетерокоагуляция*) происходит не только при действии электролитов на золь, но и при смешивании золь с разномыменно заряженными коллоидными частицами. Гетерокоагуляция — взаимодействие частиц, различных по заряду и величине. Наиболее полно она происходит, когда заряды частиц равны между собой.

Вопросы практики

Явление гетерокоагуляции широко используется в процессах очистки воды. Сточные воды, как правило, содержат примеси отрицательно заряженных почвенных частиц и микрофлоры. К очищаемым стокам добавляют соли алюминия или железа(III), которые в результате гидролиза дают малорастворимые гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образующие положительно заряженные коллоидные частицы. В результате происходит взаимная коагуляция, сопровождающаяся образованием хлопьев и выпадением осадка.

В фармации многие препараты являются комбинированными системами, и при нарушении последовательности приготовления, например, сложных микстур, вещества могут коагулировать.

Резюме

Перезарядка золя — изменение знака заряда коллоидной частицы на противоположный под действием электролита, содержащего многозарядный ион-коагулятор.

4.4.6. Выбор наиболее эффективного электролита для коагуляции

При выборе *наиболее эффективного* электролита для коагуляции золя надо руководствоваться следующими соображениями.

1. Следует определить, какой из ионов — анион или катион — будет коагулятором для данного золя.

2. Наиболее сильным коагулирующим действием обладают многозарядные ионы. Ион SO_4^{2-} — более сильный коагулятор-анион, чем Cl^- .

3. Увеличение концентрации иона приводит к увеличению коагулирующего воздействия. Так, при равных молярных концентрациях солей Na_2SO_4 и NaCl более эффективным коагулятором за счет иона натрия будет Na_2SO_4 .

4. При сопоставлении коагулирующего действия ионов одинакового заряда (Li^+ и K^+) необходимо обратить внимание на радиус гидратированного иона (лиотропные ряды ионов); бóльшим коагулирующим действием обладает гидратированный ион с меньшим радиусом (K^+).

5. Следует обратить внимание на возможность образования малодиссоциированных соединений при растворении электролита: ацетат-ион в составе раствора ацетата натрия обладает очень слабым коагулирующим действием.

Пример 4.2. Из электролитов LiCl , CsNO_3 , Cs_2SO_4 , ZnSO_4 выберем наиболее эффективный для коагуляции золя строением $\{m\text{AgI} \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$.

Коагулирующим действием обладают катионы, поэтому сравниваем Li^+ , Cs^+ , Zn^{2+} . Наибольший заряд у иона Zn^{2+} , значит, ZnSO_4 — самый эффективный коагулятор из предложенных. Гидратированные ионы Cs^+ по размеру меньше Li^+ ,

поэтому коагулирующая способность иона Cs^+ больше, чем иона Li^+ , значит, CsNO_3 — более эффективный коагулятор, чем LiCl . При равных молярных концентрациях в растворе Cs_2SO_4 концентрация ионов Cs^+ выше, чем в растворе CsNO_3 , значит, Cs_2SO_4 — более эффективный коагулятор, чем CsNO_3 . Таким образом, эффективность электролитов как коагуляторов уменьшается в ряду $\text{ZnSO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{CsNO}_3 - \text{LiCl}$.

Резюме

Коагулирующим действием обладают ионы, противоположные по заряду ядру коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона тем больше, чем больше его заряд и меньше размер.

4.5. Защита коллоидных частиц

Агрегативную устойчивость лиофобного золя можно увеличить путем введения в него добавок — стабилизаторов. Их роль заключается в преодолении сил притяжения и увеличении сил отталкивания между частицами. Чтобы поддерживать стабильность коллоидной системы, в соответствии с теорией ДЛФО силы отталкивания должны быть доминирующими.

◀◀ Роль сил притяжения и отталкивания в устойчивости дисперсных систем разобрана в параграфе 4.2.

Все проблемы устойчивости ДС упираются в строение ДЭС. Можно выделить два основных механизма, влияющих на стабильность: электростатический и стерический.

Электростатическая стабилизация — отталкивание частиц происходит благодаря распределению ионов в двойном электрическом слое в присутствии *электролита*. Система стабильна и золь устойчив, если потенциальный барьер высок, а его высота определяется зарядом поверхности. Если частицы не могут преодолеть барьер, то коагуляция не происходит и система может сохранять агрегативную устойчивость достаточно долго.

При *стерической стабилизации* силы отталкивания возникают благодаря адсорбции на поверхности частиц нейтральных молекул. Такой способ повышения агрегативной устойчивости золей называют *коллоидной защитой*. Чаще коллоидная защита связана с применением ВМС, однако используют и другие стабилизаторы, например ПАВ неионогенного типа. Для защиты золей с водной дисперсионной средой используют желатин, крахмал, декстрин, яичный альбумин; для защиты золей с неводными средами — каучуки.

▶▶ О растворах высокомолекулярных соединений см. в параграфе 9.2.

▶▶ О поверхностно-активных веществах см. в параграфе 9.5.

Коллоидная защита играет важнейшую роль при производстве концентрированных пищевых продуктов, лекарственных средств.

Для количественной характеристики защитного действия традиционно используют *золотое число* — это масса вещества (мг), которую нужно прибавить к 10 мл 0,0006%-ного красного золя золота для предотвращения его

перехода в синий золь при добавлении 1 мл 10% раствора NaCl. Введение золотого числа связано со сравнительной простотой наблюдения перехода красного золя золота в синий, при котором можно увидеть начало коагуляции на стадии укрупнения частиц, еще до выпадения осадка.

◀◀ Золь красного золота можно получить методом химической конденсации, как описано в подпараграфе 2.3.2.

Золотое число крахмала равно 20, яичного альбумина — 2,5, желатина — 0,01. По аналогии с золотым используют серебряное и железное числа (в этих случаях коагуляции подвергаются золи серебра и гидроксида железа). Для сравнительной характеристики защитного действия различных веществ к выбранному золю в присутствии этого вещества добавляют одинаковые количества коагулянта.

Резюме

Коллоидная защита — повышение агрегативной устойчивости золя путем введения в него соединений, адсорбирующихся на поверхности частицы.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как связаны между собой агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем?
2. Какие силы взаимодействия между частицами рассматриваются в теории устойчивости дисперсных систем? Почему эта теория носит название «теория ДЛФО»?
3. Какова природа сил притяжения между частицами? Какова природа сил отталкивания между частицами?
4. Образованию каких структур отвечает положение «дальнего минимума» в теории ДЛФО?
5. Отличается ли ζ -потенциал от потенциала диффузного слоя ДЭС?
6. Как изменяется строение ДЭС при добавлении электролита к золю?
7. При добавлении к золю иодида серебра с положительно заряженными коллоидными частицами раствора нитрата калия какой из ионов добавляемого электролита обладает коагулирующим действием?
8. Порог коагуляции золя отрицательно заряженного золя As_2S_3 хлоридом натрия составил 0,05 М. Используя правило Шульце — Гарди, оцените ожидаемые пороги коагуляции этого золя хлоридом магния и хлоридом алюминия.
9. Выберите наиболее эффективный коагулятор для отрицательно заряженного золя иодида серебра из следующих электролитов равной молярной концентрации: NaCl, K_2SO_4 , $MgNO_3$, $FeCl_3$. Добавление какого из этих электролитов может вызвать перезарядку золя?
10. Справедливо ли утверждение о том, что добавление любого электролита может вызвать коагуляцию золя?
11. Что такое золотое число?
12. В каких физико-химических процессах приходится учитывать явление коагуляции?

Задания для самостоятельной работы

▶▶ После изучения материалов гл. 4 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграф П.3), и лабораторные работы 1 «Получение и свойства

дисперсных систем» и 2 «Определение порогов коагуляции зольей электролитами» (см. параграфы Л.1 и Л.2).

4.1. Проанализируйте явление неправильных рядов коагуляции. Какие механизмы коагуляции реализуются в этом явлении?

4.2. Проведите поиск дополнительной информации о теории ДЛФО. Опишите и оцените роль каждого из авторов в ее разработке.

4.3. Проведите поиск дополнительной информации о правиле Шульце — Гарди и его выполнимости для различных систем. Поясните причины отклонений от этого правила.

Список дополнительной литературы

1. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях / под общ. ред. Х. Р. Рустамова. — Ташкент : Фан, 1990.
2. *Бобыренко, Ю. Я.* Теория устойчивости и коагуляции коллоидов Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека: химические проблемы и перспективы : лекция / Ю. Я. Бобыренко. — Челябинск : Изд-во ЧГПУ, 2013.
3. *Бойнович, Л. Б.* Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии / Л. Б. Бойнович // Успехи химии. — 2007. — Т. 76. — № 5. — С. 510—528.
4. Вода в дисперсных системах / Б. В. Дерягин [и др.]. — М. : Химия, 1989.
5. *Дерягин, Б. В.* Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1985.
6. *Драгинский, В. Л.* Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманец. — М. : Наука, 2005.
7. *Духин, С. С.* Коагуляция и динамика тонких пленок / С. С. Духин, Н. Н. Рулев, Д. С. Димитров. — Киев : Наукова думка, 1986.
8. *Зонтаг, Г.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге. — Л. : Химия, 1973.
9. *Королев, В. А.* Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы / В. А. Королев // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 9. — С. 79—85.
10. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / под ред. Е. Д. Щукина. — М. : Изд-во МГУ, 1988.
11. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов : сб. докладов IV конференции по поверхностным силам. — М. : Наука, 1972.
12. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов : сб. докладов V конференции по поверхностным силам. — М. : Наука, 1974.
13. Поверхностные силы и граничные слои жидкости : сб. докладов VII конференции по поверхностным силам. — М. : Наука, 1983.
14. *Русанов, А. И.* Лекции по термодинамике поверхностей / А. И. Русанов. — СПб. : Лань, 2013.
15. *Шевченко, Т. В.* Прикладная коллоидная химия: коагуляция и коагулянты : монография / Т. В. Шевченко. — Кемерово : Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2007.

Глава 5

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

После изучения главы 5 студент должен:

знать

- причины электрокинетических явлений;
- сущность электрофореза, электроосмоса, возникновение потенциалов течения и оседания;
- историю открытия электрокинетических явлений;
- уравнение Гельмгольца — Смолуховского и смысл входящих в него величин;
- уравнения для вычисления скорости электроосмоса и электрофореза;
- уравнения для вычисления величин потенциала течения и потенциала оседания;
- порядок величин электрокинетического потенциала и потенциалов, возникающих при течении и оседании;
- особенности течения жидкости в тонких капиллярах;

уметь

- экспериментально определять величину электрокинетического потенциала;
- оценивать электрофоретическую и электроосмотическую подвижность;
- вычислять величину электрокинетического потенциала по скорости электрофореза или электроосмоса;
- вычислять величины потенциалов течения и оседания;
- определять необходимость учета распределения скорости по толщине капилляра при описании и изучении электроосмоса;
- вносить поправки на поверхностную проводимость при изучении течения жидкости в тонких капиллярах;

владеть

- специальной терминологией электрокинетических явлений;
- способами количественного описания электрокинетических явлений;
- методами определения электрокинетического потенциала в лаборатории.

Изучив эту главу, вы:

- познакомитесь с историей открытия электрокинетических явлений;
- увидите взаимосвязь между различными электрокинетическими явлениями;
- научитесь вычислять электрокинетический потенциал по скорости электрофореза и электроосмоса;
- научитесь определять разность потенциалов, возникающую при течении жидкости в капиллярной системе или при оседании частиц;
- узнаете, как используются электрокинетические явления в различных областях деятельности человека;
- познакомитесь с особенностями течения жидкости в тонких капиллярах.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- знает строение двойного электрического слоя и причины возникновения ζ -потенциала;

- имеет представление о движении заряженной частицы в электрическом поле;
- знаком с основными законами течения жидкости.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, советуем обратиться к материалу гл. 4 и учебным пособиям по физике (разделы «Электричество» и «Гидродинамика»).

5.1. Общая характеристика электрокинетических явлений

5.1.1. Взаимосвязь между электрокинетическими явлениями

Электрокинетические явления, как это следует из названия, — это явления, связанные с существованием электрического заряда на границе раздела фаз и движением фаз относительно друг друга. Различают электрокинетические явления двух видов: в одних случаях взаимное смещение фаз вызывается внешним электрическим полем (электроосмос и электрофорез); в других, напротив, относительное смещение фаз приводит к возникновению разности потенциалов (потенциал течения и потенциал оседания, или седиментации).

Первым из электрокинетических явлений было описано явление электроосмоса.

Проводя опыты по электролизу воды, профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс в 1807 г. обнаружил, что при приложении разности потенциалов к U-образному электролизеру, нижняя часть которого заполнена перегородкой из толченого кварца (рис. 5.1), вода в колене у отрицательного электрода поднимается. Источником электричества служил вольтов столб.

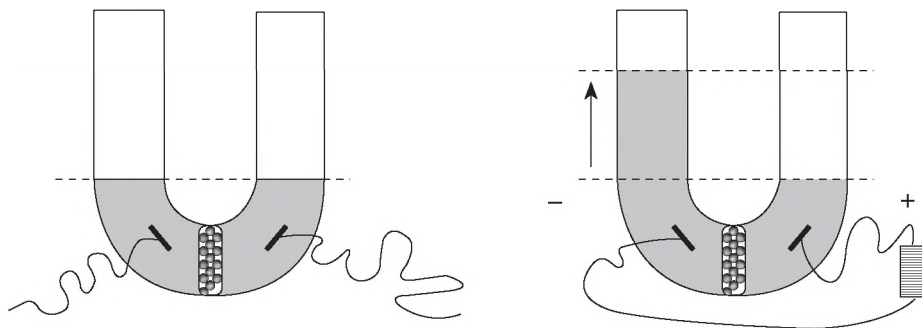


Рис. 5.1. Схема электроосмоса в опытах Ф. Ф. Рейсса

Исторический экскурс

Вольтов столб — первый химический источник тока — был изобретен итальянским физиком А. Вольта в 1800 г. и сразу привлек внимание исследователей во всем мире. Уже в 1801 г. вольтов столб был продемонстрирован в России на конференции Академии наук. В 1802 г. в Петербурге и Москве начались опыты с использованием вольтова столба. Исследования велись и в Московском университете, где работал Ф. Ф. Рейсс.

В опыте Рейсса при внешней разности потенциалов 100 В уровень воды в коленях трубки составил 20 см. В отсутствие кварца перемещения воды не наблюдалось, поэтому был сделан вывод о том, что вода при контакте с кварцем приобретает положительный заряд.

Электроосмос — это явление переноса дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку под действием внешнего электрического поля.

►► Подробнее об электроосмосе см. в параграфе 5.3.

Предположив, что если вода при контакте с частицами кварца приобрела положительный заряд, то частицы могли приобрести отрицательный заряд, Рейсс поставил следующий опыт.

Он приложил напряжение к электродам в приборе, представляющем собой две вертикальные трубки с водой, опущенные в суспензию глины, частицы которой значительно мельче и легче толченого кварца (рис. 5.2). Оказалась, что вода, как и в предыдущем опыте, перемещается к отрицательному электроду, а частицы глины — к положительному (вода в трубке с положительным электродом становилась мутной от поднимающихся частиц глины, а в другой трубке оставалась прозрачной).

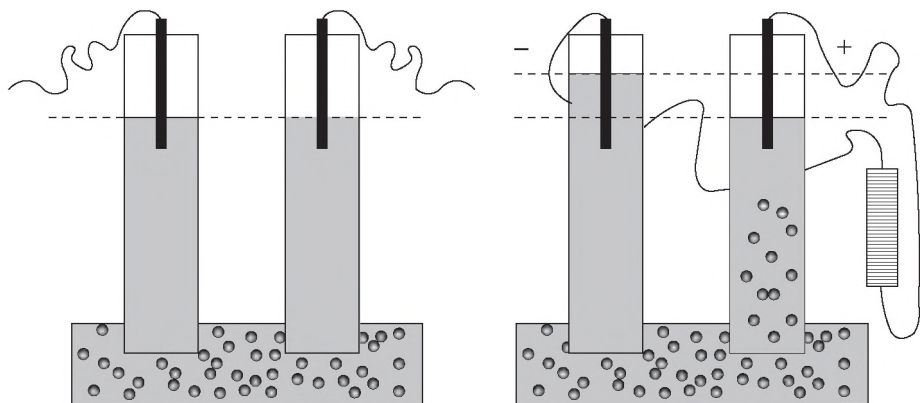


Рис. 5.2. Схема электрофореза в опытах Ф. Ф. Рейсса

Электрофорез — это явление переноса частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

►► Подробнее об электрофорезе см. в параграфе 5.2.

►► Количественное выражение для скорости электрофореза и электроосмоса приведено в подпараграфе 5.1.2.

При электроосмосе и электрофорезе происходит движение одной из фаз под воздействием внешнего электрического поля. Логично было бы предположить, что возможны и противоположные процессы, т.е. возникновение разности потенциалов при относительном смещении фаз.

Эффект, противоположный электроосмосу, открыл профессор Берлинского университета Георг Германн Квинке в 1859 г. Он обнаружил, что

при протекании жидкости через неподвижную перегородку из глины либо песка или через пористую мембрану на расположенных по разные стороны от нее электродах (рис. 5.3) возникает разность потенциалов ($U_{\text{теч}}$). Это явление традиционно называют «потенциал течения», хотя логичнее было бы говорить «возникновение потенциала течения».

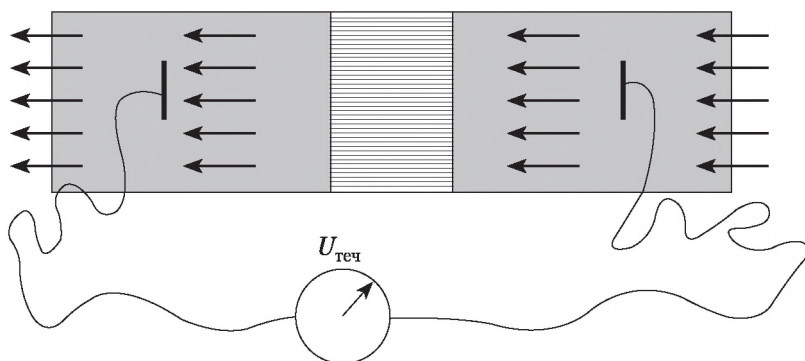


Рис. 5.3. Схема возникновения потенциала течения

Потенциал течения — явление возникновения разности потенциалов при движении жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

►► Количественное выражение для потенциала течения см. в параграфе 5.4.

И наконец, в 1878 г. немецкий физик-экспериментатор Фридрих Эрнст Дорн (открывший радон) обнаружил явление, обратное электрофорезу, — возникновение разности потенциалов $U_{\text{ос}}$ при оседании частиц суспензии кварца в воде (рис. 5.4).

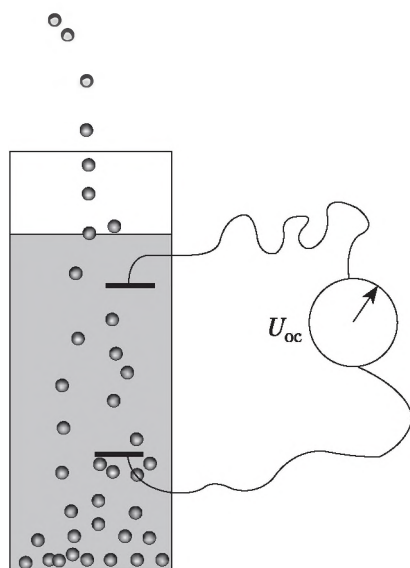


Рис. 5.4. Схема возникновения потенциала оседания

Потенциал оседания (потенциал седиментации) — явление возникновения разности потенциалов в результате движения частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.

►► Количественное выражение для потенциала оседания см. в параграфе 5.5.

Интерактивный компонент

Опишем причинно-следственные связи, объединяющие электрокинетические явления.

Все четыре электрокинетических явления — электроосмос, электрофорез, потенциал течения и потенциал оседания — находятся между собой в причинно-следственной связи, проиллюстрированной на рис. 5.5.

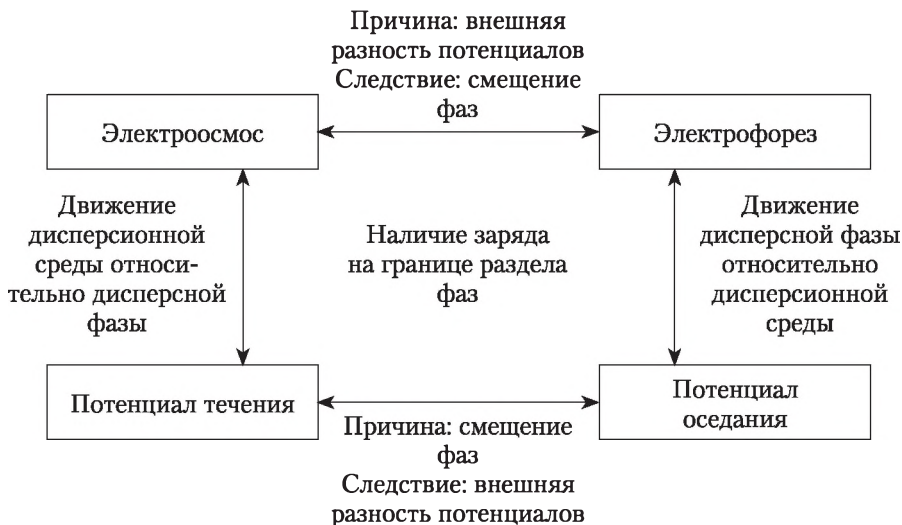


Рис. 5.5. Связь между электрокинетическими явлениями

В случае электроосмоса и электрофореза фазы (твердое вещество и жидкость) смещаются друг относительно друга под воздействием приложенной разности потенциалов.

Потенциал течения и потенциал оседания возникают в результате смещения фаз.

При электроосмосе и при возникновении потенциала течения движется жидкость, а твердая фаза остается неподвижной.

При электрофорезе и возникновении потенциала оседания движутся твердые частицы, а жидкость остается неподвижной.

Резюме

Электрокинетические явления — это явления, связанные с существованием электрического заряда на границе раздела фаз и движением фаз относительно друг друга.

5.1.2. Уравнение Гельмгольца — Смолуховского.

Электроосмотическая и электрофоретическая подвижность

Первую теорию электрокинетических явлений предложил Г. Гельмгольц, затем ее развивали М. Смолуховский, Д. Генри и другие.

Герман Гельмгольц (1821—1894) — немецкий физик, математик, физиолог и психолог, автор основополагающих трудов по физиологии слуха и зрения. Созданный им прибор для исследований глазного дна (офтальмоскоп) стал обязательным снаряжением каждого глазного врача. Его имя носит Московский научно-исследовательский институт глазных болезней. С 1871 г. Гельмгольц посвящает себя исключительно физике и физической химии. В курсе физической химии вы неоднократно встречали термодинамический потенциал, называемый свободной энергией Гельмгольца.

Мариан Смолуховский (1872—1917) — польский физик-теоретик. Основные работы посвящены молекулярной физике, термодинамике, статистической механике, в частности кинетической теории газов и жидкостей, теории броуновского движения, молекулярной статистике.

Рассмотрим движение жидкости относительно твердой фазы под действием внешней разности потенциалов (*электроосмос*).

Представим, что ДЭС состоит из адсорбированных на поверхности потенциалопределяющих ионов (анионов) и противоионов (катионов) плотного и диффузного слоев (рис. 5.6), т.е. твердая фаза заряжена отрицательно, а жидкая — положительно. Такое разделение зарядов характерно для границы « SiO_2 — вода».

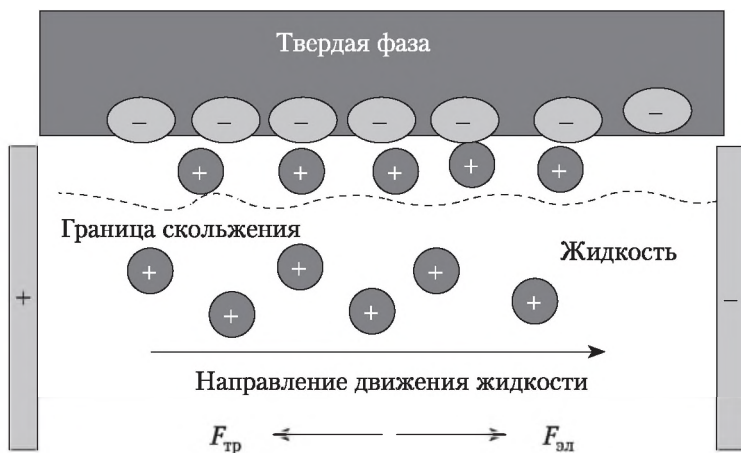


Рис. 5.6. Движение дисперсионной среды при электроосмосе

Под действием внешнего поля противоионы диффузного слоя (катионы) будут двигаться к отрицательному электроду, увлекая за собой всю дисперсионную среду. При относительном смещении фаз происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения, которая находится на некотором расстоянии h от твердой поверхности (в зависимости от температуры, вязкости среды, концентрации). Потенциал границы скольжения — это электрокинетический потенциал ζ .

При *электроосмосе* жидкость перемещается под действием *электрической силы*:

$$F_{\text{эл}} = E_{\text{вн}} q_s S,$$

где $E_{\text{вн}}$ — напряженность внешнего поля [В/м], задается приложенным напряжением (разностью потенциалов на электродах) U [В] и расстоянием между ними L [м], $E_{\text{вн}} = \frac{U}{L}$; q_S — поверхностная плотность заряда [Кл/м²] на расстоянии h от поверхности с потенциалом ζ , для плоской поверхности $q_S = \frac{\zeta}{h} \epsilon \epsilon^0$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, $\epsilon^0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная; S — площадь поверхности жидкости [м²].

Движению жидкости под действием электрической силы ($F_{\text{эл}}$) препятствует сила трения ($F_{\text{тр}}$).

Сила трения, действующая на движущийся слой жидкости при ламинарном течении:

$$F_{\text{тр}} = \eta \frac{v}{h} S,$$

где η — вязкость среды (коэффициент внутреннего трения) [Па · с]; v — линейная скорость ламинарного движения жидкости [м/с] при условии, что скорость течения жидкости одинакова по всей толщине движущегося слоя; h — расстояние от плоскости скольжения до движущегося слоя жидкости.

При течении жидкости с постоянной скоростью ($v = \text{const}$) равнодействующая сил, приложенных к любому объему жидкости, равна нулю:

$$F_{\text{тр}} = F_{\text{эл}}.$$

Тогда после подстановки соответствующих выражений для обеих сил имеем

$$\eta \frac{v}{h} S = E_{\text{вн}} \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0}{h} S.$$

После небольших преобразований получим выражение для скорости перемещения дисперсионной среды (жидкости) под действием внешнего электрического поля, известное как *уравнение Гельмгольца — Смолуховского*:

$$v = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 E_{\text{вн}}}{\eta}.$$

Уравнение Гельмгольца — Смолуховского справедливо не только для электроосмоса, но и для электрофореза, поскольку получено исходя из баланса электрической силы и силы трения. Различие заключается лишь в системе координат: в случае электроосмоса жидкость движется относительно твердого тела, а в случае электрофореза — твердые частицы относительно жидкости (рис. 5.7).

При вычислениях по этому уравнению v — скорость течения жидкости (при электроосмосе) или скорость перемещения частиц (при электрофорезе). Уравнение Гельмгольца — Смолуховского, записанное относительно ζ , лежит в основе экспериментальных способов определения ζ -потенциала.

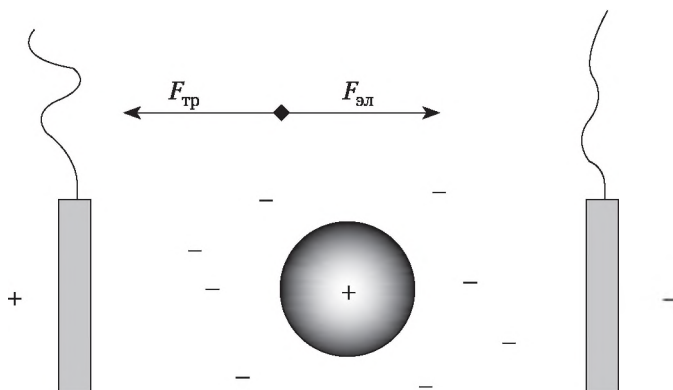


Рис. 5.7. Движение частицы дисперсной фазы при электрофорезе

В ряде случаев в уравнение Гельмгольца — Смолуховского дополнительно вводят коэффициент k , учитывающий сложную форму границы раздела фаз:

$$v = \frac{kE_{\text{вн}}\zeta\epsilon\epsilon^0}{\eta}.$$

Для частиц шарообразной формы $k = 2/3 = 0,66$; для цилиндрических частиц, расположенных и движущихся перпендикулярно силовым линиям поля, $k = 1/2$; для цилиндрических частиц, расположенных и движущихся параллельно силовым линиям поля, $k = 1$.

Для иллюстрации этого положения повторим вывод уравнения Гельмгольца — Смолуховского в случае *электрофореза* для положительно заряженных сферических частиц радиусом r .

Для сферических частиц сила трения описывается законом Стокса:

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta v.$$

Действующая на частицу электрическая сила зависит от приложенной разности потенциалов $E_{\text{вн}}$ и заряда частицы. Поверхностная плотность заряда сферической поверхности $q_s = \frac{\zeta\epsilon\epsilon^0}{r}$, площадь поверхности сферы $S = 4\pi r^2$. Имеем

$$F_{\text{эл}} = E_{\text{вн}}q_sS = E_{\text{вн}}\frac{\zeta\epsilon\epsilon^0}{r}4\pi r^2 = E_{\text{вн}}\zeta\epsilon\epsilon^04\pi r.$$

Если частицы перемещаются с постоянной скоростью, то $F_{\text{тр}} = F_{\text{эл}}$:

$$E_{\text{вн}}\zeta\epsilon\epsilon^04\pi r = 6\pi\eta v.$$

Тогда электрофоретическую скорость шарообразных частиц можно вычислить следующим образом:

$$v = \frac{E_{\text{вн}}\zeta\epsilon\epsilon^04\pi r}{6\pi\eta} = \frac{2E_{\text{вн}}\zeta\epsilon\epsilon^0}{3\eta}.$$

При единичной напряженности электрического поля $E_{\text{вн}} = 1$ В/м скорость движения называют *электрофоретической* (электроосмотической) *подвижностью*:

$$v_0 = \frac{v}{E_{\text{вн}}} = \frac{k\zeta\epsilon\epsilon^0}{\eta}.$$

Электрофоретическая подвижность — важная характеристика, применяемая при исследовании аминокислот, белков, красителей, других компонентов жидкостей в экологии, биохимии, медицине и многих производствах, например в пищевой и фармакологической промышленности.

Резюме

Скорость смещения фаз при электроосмосе и электрофорезе зависит от свойств границы раздела фаз (ζ -потенциала), напряженности внешнего электрического поля, вязкости и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды.

5.2. Электрофорез. Определение ζ -потенциала методом электрофореза

При электрофорезе частицы дисперсной фазы движутся под действием внешнего электрического поля. Связь между скоростью движения частиц и величиной электрокинетического потенциала описывается уравнением Гельмгольца — Смолуховского.

◀ Уравнение Гельмгольца — Смолуховского выводилось и обсуждалось в подпараграфе 5.1.2.

Измерять скорость движения частиц удобнее в окрашенных золях, в них цвет золю придают частицы дисперсной фазы, а дисперсионная среда, как правило, не окрашена. При измерениях методом электрофореза электрокинетический потенциал вычисляют *по скорости смещения окрашенной границы*, используя уравнение Гельмгольца — Смолуховского. Линейную скорость движения частиц в электрическом поле можно вычислить как смещение l границы между золем и контактной жидкостью за время τ : $v = \frac{l}{\tau}$.

Напряженность внешнего поля $E_{\text{вн}} = \frac{U}{L}$ задается приложенным напряжением U (в лабораторных установках 20—30 В) и расстоянием между концами электродов L . Тогда ζ -потенциал равен

$$\zeta = \frac{\eta l L}{U \tau \epsilon \epsilon^0}.$$

Пример 5.1. При электрофорезе положительно заряженного золя гидроксида железа граница между золем и водой сместилась в сторону отрицательного электрода на 4 мм за 10 мин. Напряжение — 20 В, расстояние между электродами — 18 см. Вязкость дисперсионной среды — 10^{-3} Па · с, диэлектрическая проницаемость среды — 80.

Вычислим величину электрокинетического потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta L}{U_{\text{те}} \epsilon^0} = \frac{10^{-3} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot 4 \cdot 10^{-3} (\text{м}) \cdot 18 \cdot 10^{-2} (\text{м})}{20 (\text{В}) \cdot 600 (\text{с}) \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} (\text{Ф/м})} = 0,085 (\text{В}).$$

►► На практике с методом определения электрокинетического потенциала по скорости смещения окрашенной границы вы познакомитесь при выполнении лабораторной работы 3 «Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза» (см. параграф Л.3).

Электрофорезу могут подвергаться не только золи, но и макромолекулы ВМС (белки) или их агрегаты. Величина и знак заряда зависят от pH среды. Форма молекулы (разрыхленная структура или плотный клубок) оказывает влияние на электрофоретические свойства ВМС. Макромолекулы в состоянии плотных глобул по электрофоретическим свойствам ближе к золям.

►► Свойства растворов ВМС обсуждаются в параграфе 9.3.

Вопросы практики

Метод электрофореза используют для исследования, анализа и разделения белков. Известно множество модификаций электрофоретического анализа белков: в свободных средах, зональный, капиллярный, на фильтровальной бумаге, на ацетатцеллюлозной мембране, в колонках, в гелях. Наиболее распространенным вариантом является электрофорез белков в полиакриламидном геле.

Лекарственный электрофорез — это введение в организм лекарственных веществ в виде положительно и отрицательно заряженных частиц через неповрежденную кожу или слизистые оболочки под действием приложенной разности потенциалов. При электрофорезе лекарственные вещества вводятся в ткани через межклеточные щели, протоки потовых и сальных желез. При этом лечебное воздействие на организм оказывают и само вводимое лекарственное вещество, и электрический ток.

Электрофоретический способ используют для нанесения металлополимерных покрытий на геометрически сложные поверхности. Процесс предусматривает приготовление высокодисперсной суспензии металлополимера в неводной среде, наведение с помощью ПАВ электрического заряда на частицы дисперсной фазы, транспорт заряженных частиц в электрическом поле и формирование на электродах металлополимерного осадка с последующей его термообработкой. Электрофоретический метод дает возможность получать прочные, равномерные по толщине покрытия.

Резюме

Электрофорез — это явление переноса частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

5.3. Электроосмос

При электроосмосе под действием внешнего электрического поля происходит движение жидкой дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку. Скорость движения зависит от величины электрокинетического потенциала и напряженности внешнего поля. На практике удобнее измерять не линейную (м/с), а объемную скорость

движения жидкости (мл/с; м³/с) $\omega = vS$, где S — поперечное сечение капилляров в перегородке. Заменяя в уравнении Гельмгольца — Смолуховского линейную скорость на объемную, раскрыв напряженность электрического поля, используя закон Ома $U = IR$ и выразив сопротивление дисперсионной среды R через удельную электропроводность χ ($\chi = \frac{1}{R} \frac{L}{S}$), получим выражение

$$\zeta = \frac{\eta v}{E_{\text{вн}} \epsilon \epsilon^0} = \frac{\eta \omega L}{\epsilon \epsilon^0 U S} = \frac{\eta \omega L}{\epsilon \epsilon^0 I R S} = \frac{\eta \omega \chi}{\epsilon \epsilon^0 I},$$

где I — сила тока; χ — удельная электропроводность дисперсионной среды. В этом уравнении отсутствуют размеры капилляра, что позволяет измерять объемную скорость жидкости не через единичный капилляр, а через систему капилляров — пористую диафрагму.

◀ Уравнение Гельмгольца — Смолуховского выводилось и обсуждалось в подпараграфе 5.1.2.

В лаборатории измерения проводят с помощью прибора, схема которого показана на рис. 5.8.

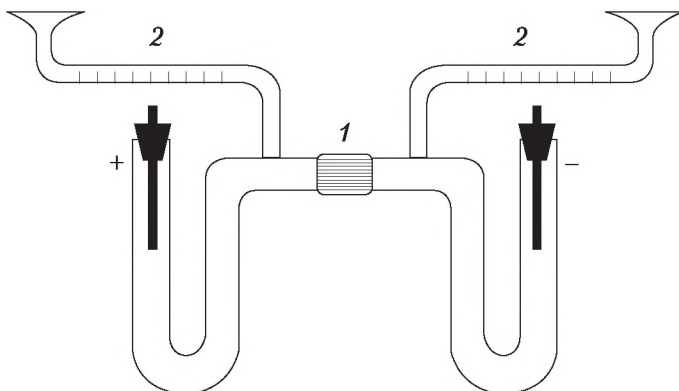


Рис. 5.8. Схема прибора для измерения ζ -потенциала методом электроосмоса:

1 — пористая диафрагма; 2 — трубки с делениями для наблюдения за изменением объема жидкости

При наложении электрического поля жидкость смещается в направлении одного из электродов, за ее уровнем легко наблюдать по делениям на тонкой градуированной трубке. В эксперименте отмечают изменение объема жидкости ΔV за промежуток времени τ и вычисляют объемную скорость $\omega = \frac{\Delta V}{\tau}$. Сила тока фиксируется амперметром, электропроводность измеряют при помощи кондуктометра (или находят по справочнику).

Пример 5.2. При электроосмосе 0,001 М раствора KCl объем жидкости в измерительной трубке увеличился на 2,28 мл за 5 мин. Сила тока составила 200 мА, электропроводность раствора равна $14,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Вычислим электрокинетический потенциал:

$$\zeta = \frac{\eta \omega \chi}{\epsilon \epsilon^0 I} = \frac{10^{-3} (\text{Па} \cdot \text{с}) \cdot \frac{2,28 \cdot 10^{-6} (\text{м}^3)}{5 \cdot 60 (\text{с})} \cdot 14,7 \cdot 10^{-3} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1})}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} (\text{Ф/м}) \cdot 200 \cdot 10^{-3} (\text{А})} = 0,078 (\text{В}).$$

Вопросы практики

Электроосмос в сочетании с фильтрацией применяют для высушивания осадков путем наложения электрического поля на пресс-фильтры.

Электроосмос успешно применяется для осушки сырых зданий и подвалов, удаления избыточной жидкости при намыве грунта или строительстве дорог. Для этого в стены здания или влажную почву вводят электроды, подсоединенные к внешнему источнику напряжения. Электроосмотическое движение воды в направлении специально сконструированного катода позволяет собирать и откачивать ее.

Резюме

Электроосмос — это явление переноса дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку под действием внешнего электрического поля.

5.4. Потенциал течения

Потенциал течения возникает при движении жидкости через трубку, капилляр или капиллярную систему. Рассмотрим движение жидкости через капилляр.

Жидкость движется под влиянием приложенного давления (разности давлений) $\Delta P = P_1 - P_2$, например прокачивается насосом. Движению противодействует сила трения о стенки капилляра (рис. 5.9).

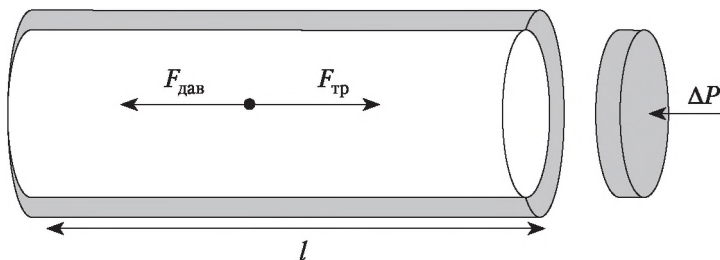


Рис. 5.9. Движение жидкости в капилляре под действием приложенного давления

Скорость течения жидкости будет постоянной при условии, что равнодействующая силы давления и силы трения равна нулю: $F_{\text{дав}} = F_{\text{тр}}$.

Силу $F_{\text{дав}}$ легко получить, представив внешнее давление как силу, действующую на площадь поперечного сечения жидкости в капилляре: $\Delta P = \frac{F_{\text{дав}}}{\pi r^2}$, тогда $F_{\text{дав}} = \Delta P \pi r^2$, где πr^2 — площадь сечения капилляра радиусом r .

Сила трения зависит от скорости течения жидкости. При ламинарном течении:

- если скорость течения жидкости не зависит от радиуса капилляра (рис. 5.10, а), то

$$F_{\text{тр}} = \eta \frac{v}{r} S_{\text{бок. пов}};$$

- с учетом распределения скорости течения по толщине капилляра (рис. 5.10, б)

$$F_{\text{тр}} = \eta \frac{dv}{dr} S_{\text{бок. пов}},$$

где η — вязкость дисперсионной среды; v — линейная скорость течения жидкости; $S_{\text{бок. пов}} = 2\pi r l$ — площадь боковой поверхности цилиндрического капилляра радиусом r и длиной l .

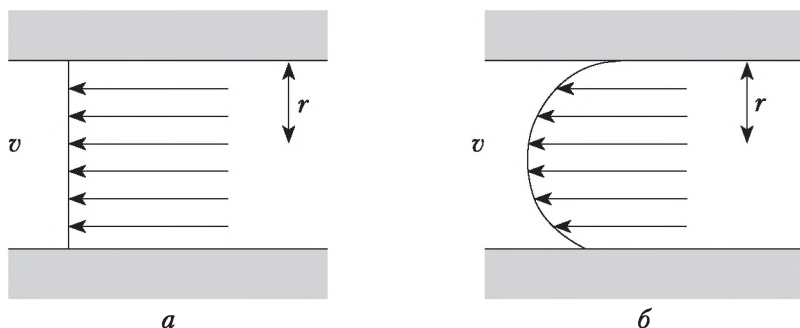


Рис. 5.10. Скорость движения жидкости в капилляре:

а — одинаковая по всей толщине капилляра;
б — изменение скорости по толщине капилляра

Если *скорость течения жидкости одинакова по толщине капилляра*, то, приравняв ранее полученные выражения для силы трения и силы давления:

$$\Delta P \pi r^2 = \eta \frac{v}{r} 2\pi r l,$$

получим выражение для скорости течения жидкости в капилляре радиусом r и длиной l под действием давления ΔP :

$$v = \frac{\Delta P}{2\eta l} r^2.$$

Если же учитывать изменение скорости движения жидкости по толщине капилляра, имеем

$$\Delta P \pi r^2 = \eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l$$

и при решении примем, что на границе скольжения скорость равна нулю, а в центре капилляра максимальна:

$$\int_0^{v_{\text{max}}} dv = \frac{\Delta P}{2\eta l} \int_0^r r dr, v|_0^{v_{\text{max}}} = \frac{\Delta P}{2\eta l} \cdot \frac{1}{2} r^2 \Big|_0^r.$$

Максимальная скорость течения жидкости в центре капилляра:

$$v_{\max} = \frac{\Delta P}{4\eta l} r^2.$$

Соответственно, если на границе скольжения скорость равна нулю, то средняя скорость движения жидкости в капилляре

$$v_{\text{ср}} = \frac{1}{2} v_{\max} = \frac{\Delta P}{8\eta l} r^2.$$

В зависимости от необходимости учитывать распределение скорости по толщине капилляра используется одно или другое выражение для вычисления скорости.

При движении поток жидкости увлекает с собой часть противоионов диффузного слоя (рис. 5.11, *а*). Это движение ионов представляет собой перенос заряда вдоль плоскости скольжения, т.е. *поверхностный* электрический ток.

Сила поверхностного тока $I_{\text{пов}}$ — количество электричества, переносимое через единицу площади поверхности за единицу времени:

$$I_{\text{пов}} = q_S \cdot 2\pi r \cdot v,$$

где $q_S = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0}{r}$ — поверхностная плотность заряда потока жидкости; $2\pi r$ — длина окружности капилляра; v — линейная скорость течения жидкости.

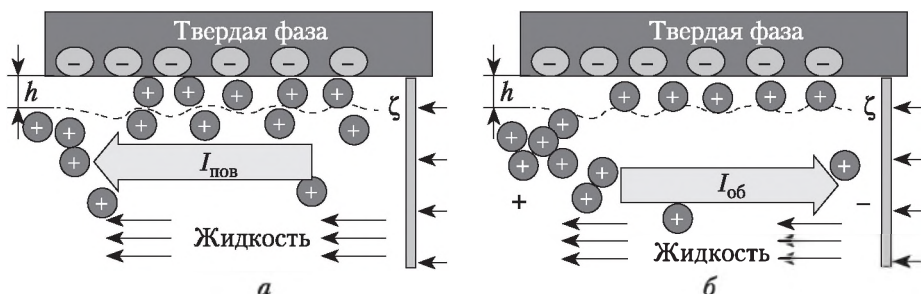


Рис. 5.11. Возникновение потенциала течения:
а — поверхностный ток; б — объемный ток в капилляре

В результате на выходе из капилляра образуется избыток противоионов и на концах капилляра возникает потенциал течения $U_{\text{теч}}$, точнее, разность потенциалов (рис. 5.11, *б*). Возникшая разность потенциалов вызывает встречный поток ионов уже не по поверхности, а по всему объему капилляра (*объемный ток* $I_{\text{об}}$):

$$I_{\text{об}} = \frac{U_{\text{теч}}}{R},$$

где R — сопротивление раствора в капилляре.

При установлении равновесия силы поверхностного и объемного токов будут равны ($I_{\text{пов}} = I_{\text{об}}$); после подстановки соответствующих выражений получим

$$q_S \cdot 2\pi r \cdot v = \frac{U_{\text{теч}}}{R}.$$

Подставив выражения для q_s и v и выразив сопротивление жидкости через удельную электропроводность $R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{\pi r^2}$ (l — длина капилляра, πr^2 — площадь его сечения), после необходимых сокращений получим уравнение, связывающее потенциал течения и ζ -потенциал:

- если скорость течения не зависит от радиуса капилляра, то

$$U_{\text{теч}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 \Delta P}{\chi \eta};$$

- с учетом распределения скорости по толщине капилляра

$$U_{\text{теч}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 \Delta P}{4 \chi \eta}.$$

Измеряя потенциал течения, можно определить ζ -потенциал: соответственно

$$\zeta = \frac{U_{\text{теч}} \chi \eta}{\epsilon \epsilon^0 \Delta P} \text{ или } \zeta = \frac{U_{\text{теч}} \chi \eta \cdot 4}{\epsilon \epsilon^0 \Delta P}.$$

Такие измерения ζ -потенциала иногда предпочтительнее других методов, поскольку не требуют приложения внешней электродвижущей силы (ЭДС), вызывающей поляризацию, разогрев и другие нежелательные явления.

Пример 5.3. Потенциал течения 0,001 н раствора KCl через пористую диафрагму под давлением 2 атм составил 20 мВ. Удельная электропроводность раствора равна $14,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\epsilon = 80$. Вычислим электрокинетический потенциал, предварительно переведя внесистемные единицы в систему СИ и учитывая изменение скорости по радиусу капилляра:

$$\zeta = \frac{4 U_{\text{теч}} \chi \eta}{\epsilon \epsilon^0 \Delta P} = \frac{4 \cdot 20 \cdot 10^{-3} (\text{В}) \cdot 14,7 \cdot 10^{-3} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}) \cdot 10^{-3} (\text{Па} \cdot \text{с})}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} (\text{Ф/м}) \cdot 2 \cdot 101325 (\text{Па})} = 0,0081 (\text{В}).$$

Вопросы практики

Возникновение потенциала течения имеет принципиальное значение при транспортировке нефти и других видов топлива. Потенциал течения обратно пропорционален удельной электропроводности и вязкости жидкости. Для воды и водных растворов величина электропроводности составляет $\chi \approx 10^{-2} + 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, вязкость $\eta \approx 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, поэтому потенциал течения невелик и составляет 20—100 мВ. Электропроводность жидкого топлива существенно (на 6—7 порядков) ниже: $\chi \approx 10^{-10} + 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; вязкость отличается не столь принципиально (в несколько раз). Поэтому $U_{\text{теч}}$ топлива измеряется сотнями киловольт, что может являться причиной появления искры и возникновения пожаров.

Это явление характерно и для живых организмов. Например, при движении крови в артериях возникает небольшой потенциал течения (0,001—0,002 В). Одна из волн, наблюдаемых на электрокардиограммах, обусловлена потенциалом течения крови.

Резюме

Потенциал течения — явление возникновения разности потенциалов при движении жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

5.5. Потенциал оседания

Потенциал оседания $U_{\text{ос}}$ также имеет другое название — потенциал седиментации, поскольку процесс оседания частиц называют седиментацией.

►► Подробнее о седиментации см. в параграфах 8.4 и 8.5.

Потенциал возникает при оседании твердых или жидких частиц в жидкой или газообразной дисперсионной среде.

Возникновение потенциала как следствие относительного перемещения фаз не должно зависеть от системы отсчета: при возникновении потенциала течения — смещение жидкой фазы относительно твердой, при возникновении потенциала оседания — наоборот. Поэтому уравнение, выведенное для потенциала течения, может быть взято за основу при вычислении потенциала оседания.

◄◄ Уравнение для потенциала течения (с учетом и без учета изменения скорости течения жидкости по толщине капилляра) выведено в параграфе 5.4.

Поскольку оседание происходит в сравнительно больших емкостях, будем считать, что скорость движения частиц одинакова во всем пространстве, и используем уравнение потенциала течения, выведенное без учета изменения скорости по толщине.

Рассмотрим оседание частиц суспензии под действием силы тяжести в цилиндре основанием S и высотой столба жидкости h .

В уравнении для вычисления потенциала течения заменим величину давления ΔP на отношение силы тяжести $F_{\text{тяж}}$, действующей на оседающие частицы, к площади основания цилиндра S :

$$U_{\text{ос}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 \Delta P}{\eta \chi} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 \frac{F_{\text{тяж}}}{S}}{\eta \chi}.$$

Сила тяжести, действующая на частицы дисперсной фазы, оседающие в жидкости:

$$F_{\text{тяж}} = (m - m_0)gn = V_{\text{ед}}(\rho - \rho_0)gn,$$

где $m - m_0$ — масса частицы с учетом архимедовой поправки; g — ускорение свободного падения; n — число частиц в изучаемом объеме суспензии; $V_{\text{ед}}$ — объем одной частицы; ρ и ρ_0 — плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Тогда

$$U_{\text{ос}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 V_{\text{ед}}(\rho - \rho_0)gn}{\eta \chi S}.$$

С целью дальнейших преобразований домножим числитель и знаменатель на ρh , где h — высота столба жидкости:

$$U_{\text{ос}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0 V_{\text{ед}}(\rho - \rho_0)g\rho h}{\eta \chi S \rho h}.$$

Здесь соотношение $\frac{V_{\text{ед}} n}{\rho} = m_{\text{д.ф}}$ — масса дисперсной фазы; произведение $Sh = V$ — объем суспензии, а отношение массы дисперсной фазы к объему суспензии — это весовая (массовая) концентрация $[\text{кг/м}^3]$: $\frac{m_{\text{д.ф}}}{V} = C_{\text{масс}}$.
С учетом сказанного выше потенциал оседания суспензии с известной концентрацией частиц с высоты h равен

$$U_{\text{ос}} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0}{\eta \chi} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} g C_{\text{масс}} h.$$

Вопросы практики

С явлением потенциала оседания приходится считаться в производствах, в которых осуществляется осаждение суспензий, отстаивание эмульсий. На концах труб и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, которые являются причиной искровых разрядов, вызывающих пожары и взрывы.

В атмосферных аэрозолях процессы оседания осложняются движением капель при ветре и возникновением электрического потенциала на капельках воды. В облаках заряд на капельках воды возникает при столкновении с ионами газов атмосферы и поляризации поверхностных молекул. Низкая электрическая проводимость и низкая вязкость воздуха, высокая массовая концентрация капель воды в облаках приводят к значительному увеличению потенциала оседания и возникновению между облаком и землей электрического поля напряженностью до 20—30 кВ/м. Это соответствует пробое диэлектрика (воздуха), т.е. появлению молнии.

Интерактивный компонент

В природных водоемах постоянно происходит оседание частиц почвы, однако мы не замечаем существования разности потенциалов на разной глубине пруда. Почему?

Вычислим потенциал, возникающий при оседании суспензии глины в неочищенной воде (ситуация оседания глины в естественном водоеме).

Предположим, что в 1 м^3 суспензии содержится 150 кг глины (это соответствует 150 г/л). Примем, как и в предыдущих вычислениях, удельную электропроводность среды равной $14,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, электрокинетический потенциал — 0,008 В. Плотность глины — 2200 кг/м^3 , плотность воды — 1000 кг/м^3 , высота оседания — 1 м. Тогда

$$\begin{aligned} U_{\text{ос}} &= \frac{\zeta \epsilon \epsilon^0}{\eta \chi} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} g C_{\text{масс}} h = \\ &= \frac{0,008 \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}{14,7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{2200 - 1000}{2200} \cdot 9,8 \cdot 150 \cdot 1 = 0,00034 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

Резюме

Потенциал оседания (потенциал седиментации) — возникновение разности потенциалов при движении частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.

5.6. Особенности течения жидкости в капиллярных системах.

Поверхностная проводимость

Капиллярные системы — это дисперсные системы с твердой дисперсной фазой, образующей твердый каркас с системой открытых сквозных пор. К капиллярным системам относят пористые тела, капиллярные блоки, диафрагмы, мембраны, образованные в результате уплотнения порошков, горные породы, почвы.

В приведенных выше уравнениях, описывающих течение жидкости в капиллярах (электроосмос и возникновение потенциала течения), предполагалось нормальное развитие диффузного слоя, не осложненное кривизной поверхности или взаимодействием с другими участками. В высокодисперсных системах радиус капилляров и пор сопоставим с толщиной ДЭС, граничные слои жидкости составляют значительную часть всей поровой жидкости, а иногда и всю жидкую фазу, что оказывает существенное влияние на свойства системы.

В подвижной части ДЭС существует избыток (по сравнению с объемом жидкости) противоионов, которые вносят дополнительный вклад в электропроводность. Этот вклад в общую электропроводность порового раствора, называемый *поверхностной проводимостью* χ_s , становится заметным при течении жидкости в тонких порах радиусом порядка 10^{-5} м и менее. Например, если при изучении электроосмоса в силикатных мембранах, заполненных раствором KCl, использовать электропроводность свободного объема жидкости вне мембраны, то значения ζ -потенциала мембран с разными размерами пор будут существенно различаться (рис. 5.12).

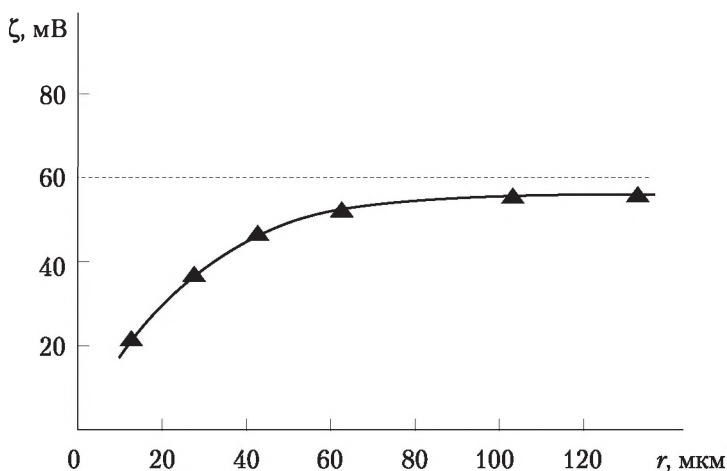


Рис. 5.12. Зависимость электрокинетического потенциала, измеренного и вычисленного без поправки на поверхностную проводимость, от размера пор мембраны¹

¹ Рисунок взят из кн.: Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. С. 210.

Для получения истинных значений необходимо ввести поправку на поверхностную проводимость:

$$\chi = \chi_V + \chi_S,$$

где χ_V — электропроводность объемного раствора (справочное значение или измеренная величина).

С учетом этой поправки для электроосмоса имеем

$$\zeta = \frac{\eta \omega (\chi_V + \chi_S)}{\epsilon \epsilon^0 I}.$$

Значения ζ -потенциала, вычисленные с учетом поправок на χ_S , почти не зависят от радиуса пор. Поправка на поверхностную проводимость необходима при изучении электрокинетических явлений в тонких порах, радиус которых сопоставим с толщиной ДЭС, особенно в разбавленных растворах электролитов, где значение χ_V невелико и вклад поверхностной проводимости в общую электропроводность значителен.

В широких порах и в растворах электролитов с высокими значениями χ_V поправки на поверхностную проводимость не нужны.

Для экспериментального определения капилляры с тонкими порами заполняют раствором большой концентрации (например, KCl 0,1M) и измеряют его электропроводность. В этом случае $\chi_V \gg \chi_S$ и измеряемая электропроводность порового раствора $\chi_{\text{конц}}$ равна χ_V . Затем при заполнении тех же капилляров раствором малой концентрации измеряют электропроводность порового раствора $\chi_{\text{разб}}$, она отличается от $\chi_{\text{конц}}$ (или χ_V) на величину χ_S , которую легко можно вычислить:

$$\chi_S = \chi_{\text{конц}} - \chi_{\text{разб}}.$$

В области очень малых значений r , сопоставимых с толщиной ДЭС, учет поправок на поверхностную проводимость оказывается недостаточным. В этой области принципиальное значение приобретают такие факторы, как кривизна поверхности и перекрытие ДЭС.

Резюме

При изучении электрокинетических явлений в высокодисперсных системах необходимо учитывать поправку на поверхностную проводимость.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем состоит общая причина электрокинетических явлений?
2. Укажите, какие электрокинетические явления связаны с движением дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.
3. Укажите, какие электрокинетические явления связаны с движением дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.
4. Какие электрокинетические явления вызываются внешней разницей потенциалов?
5. Какие сведения нужны для вычисления потенциала оседания?
6. В каких случаях при изучении и описании электрокинетических явлений вносятся поправки на форму частиц?

7. Объясните, почему в уравнении для электроосмоса используется не линейная, а объемная скорость.
8. Какими экспериментальными методами можно определить величину электрокинетического потенциала?
9. В каких случаях при изучении и описании электрокинетических явлений вносятся поправки на поверхностную проводимость?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 5 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграф П.4), и лабораторную работу 3 «Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза» (см. параграф Л.3).

5.1. Проанализируйте экспериментальные методы определения величины электрокинетического потенциала. Какие из них предпочтительнее с вашей точки зрения?

5.2. Изучите историю открытия и изучения электрокинетических явлений. Почему, с вашей точки зрения, между открытием электроосмоса и электрофореза Ф. Рейссом и открытием потенциалов течения и оседания прошло так много времени?

5.3. Подберите примеры применения и учета электрокинетических явлений в промышленности, науке, быту.

Список дополнительной литературы

1. III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, посвященная двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф. Ф. Рейссом (24–28 июня 2008 г.) : программа и резюме докладов. — М. : Ленанд, 2008.
2. Гамаюнов, Н. И. Осмотические и электрокинетические явления в открытых системах : монография / Н. И. Гамаюнов, С. Н. Гамаюнов. — Тверь : Редакционно-издательский центр Тверского государственного технического университета, 2013.
3. Духин, С. С. Электроповерхностные явления и электрофильтрация / С. С. Духин, В. Р. Эстрелла-Льопис, Э. К. Жолковский. — Киев : Наукова думка, 1985.
4. Духин, С. С. Электрофорез / С. С. Духин, Б. В. Дерягин. — М. : Наука, 1976.
5. Злочевская, Р. И. Электроповерхностные явления в глинистых породах / Р. И. Злочевская, В. А. Королев. — М. : Изд-во МГУ, 1988.
6. Мирошников, А. И. Электрофизический анализ и разделение клеток / А. И. Мирошников, В. М. Фомиченков, А. Ю. Иванов. — М. : Наука, 1986.
7. Остерман, Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. Электрофорез и ультрацентрифугирование : практ. пособие / Л. А. Остерман. — М. : Наука, 1981.
8. Улащик, В. С. Лекарственный электрофорез / В. С. Улащик, Г. Н. Пономаренко. — СПб. : Нева-Трейд, 2010.

Глава 6

АДГЕЗИЯ И СМАЧИВАНИЕ. РАВНОВЕСИЕ НА ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

После изучения главы 6 студент должен:

знать

- природу сил и механизм адгезионного взаимодействия;
- различие и сходство между адгезионными и когезионными взаимодействиями;
- отличие работы адгезии от адгезионной прочности;
- особенности адгезии жидкости на поверхности твердого тела;
- условия смачивания и растекания жидкости на поверхности твердого тела;
- уравнение Юнга;
- пути управления смачиванием;
- особенности искривленной границы раздела фаз;
- зависимость давления в соседних фазах от радиуса кривизны поверхности;
- причины возникновения капиллярного давления;
- причины изменения условий фазового равновесия в дисперсных системах;
- уравнение Томсона (Кельвина);

уметь

- вычислять работу адгезии и когезии;
- вычислять коэффициент растекания и по его значению определять возможность растекания жидкости по поверхности;
- определять условия смачивания, несмачивания и растекания жидкости по твердой поверхности через соотношение работы адгезии и когезии;
- описывать процессы адгезии жидкости к твердому субстрату через краевой угол смачивания;
- описывать лиофильные и лиофобные поверхности, приводить их примеры;
- вычислять высоту капиллярного поднятия;
- вычислять давление пара над выпуклой и вогнутой поверхностями жидкости;
- вычислять величину удельной поверхностной энергии на границе «твердое тело — жидкость» по растворимости малых частиц вещества;
- объяснять явление переко конденсации;

владеть

- специальной терминологией, связанной с адгезией и смачиванием;
- навыками вычисления работы адгезии и когезии;
- навыками определения условий смачивания, несмачивания и растекания жидкости по твердой поверхности;
- теоретическими основами методов управления смачиванием;
- навыками описания фазового равновесия над выпуклой и вогнутой поверхностями.

Изучив эту главу, вы:

- узнаете о силах адгезии и когезии;
- познакомитесь с механизмом адгезионного взаимодействия;
- узнаете о факторах, влияющих на процессы и условия смачивания жидкостью поверхности твердого тела;
- узнаете о влиянии кривизны поверхности на равновесие в соседних фазах;
- научитесь вычислять давление пара над выпуклой и вогнутой поверхностями жидкости и растворимость малых частиц вещества;
- узнаете, как определить удельную поверхностную энергию на границе «раствор — твердое тело».

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- овладел понятиями: дисперсность, поверхностная энергия, поверхностное натяжение;
- знает условия фазовых равновесий;
- знаком с капиллярными явлениями;
- умеет вычислять растворимость, используя величину ПР.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, советуем обратиться к материалу предыдущих глав и учебным пособиям по общей химии (раздел «Фазовые равновесия») и физике (разделы «Молекулярная физика и термодинамика», «Свойства жидкостей. Капиллярные явления»).

6.1. Адгезия

6.1.1. Работа адгезии

Адгезией (от лат. *adhaesio* — прилипание) называют межфазное взаимодействие между поверхностями конденсированных фаз при их молекулярном контакте. Термин «адгезия» ввели в 1924 г. Х. Бехольд и С. Нейман для обозначения специфического молекулярного сцепления в дополнение к господствовавшим тогда представлениям о механическом характере природы склеивания.

Адгезия, как и адсорбция, есть результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии и является самопроизвольным процессом. В случае адсорбции поверхность адсорбента «закрывается» отдельными молекулами или ионами, а в случае адгезии — другой конденсированной фазой.

Адгезия обеспечивает прочность соединения между двумя разными телами, называемыми *адгезивом* и *субстратом*. При достижении молекулярного контакта между адгезивом и субстратом возникает *адгезионная связь* (рис. 6.1); природа этой связи может быть различна.

►► О природе адгезионной связи см. в подпараграфе 6.1.2.

При образовании прочной адгезионной связи говорят о высокой адгезии между адгезивом и субстратом, а соответствующие материалы (клеи, лаки, краски, строительные смеси) называют высокоадгезивными.

Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами. Наибольшее практическое

значение имеет адгезия к твердой поверхности (к твердому субстрату). С адгезией на поверхности твердого тела связаны такие процессы, как склеивание, сварка, пайка, нанесение краски, штукатурки и других покрытий. При склеивании адгезив контактирует с двумя субстратами.

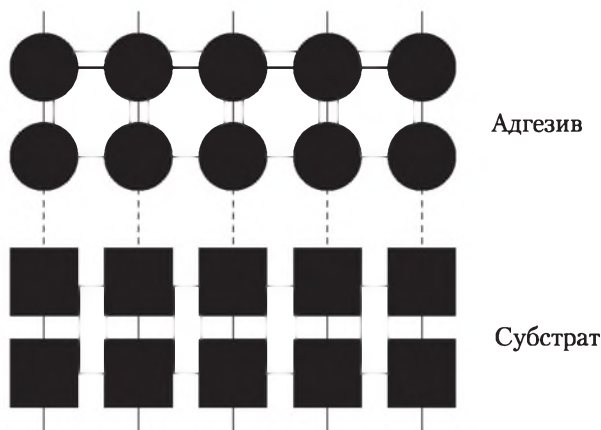


Рис. 6.1. Адгезия:

пунктирными линиями показаны адгезионные связи, сплошными — когезионные

►► О когезии будет рассказано в подпараграфе 6.1.3.

В случае двух твердых тел полный молекулярный контакт практически недостижим. На поверхности твердого тела даже при специальной подготовке всегда имеются неровности, поэтому для достижения высокой адгезии одно из тел предварительно переводят в жидкое состояние (плавлением или растворением).

Если одна из фаз (адгезив) находится в жидком состоянии, то адгезионное взаимодействие является причиной смачивания/несмачивания и растекания жидкости по твердой поверхности или поверхности другой жидкости, поэтому, как правило, адгезия и смачивание сопровождают друг друга.

►► О смачивании и растекании жидкости см. подробнее в параграфе 6.2.

Работа адгезии W_a — это работа обратимого разрыва адгезионной связи между двумя фазами, отнесенная к единице площади. Она измеряется в тех же единицах, что и поверхностное натяжение [Дж/м²].

◄◄ Соотношение между удельной поверхностной энергией и поверхностным натяжением обсуждалось в подпараграфе 1.2.2.

При разрыве адгезионной связи между двумя фазами (рис. 6.2) происходит образование новых поверхностей раздела каждой из них с воздухом (на это затрачивается энергия $\sigma_{1,0} + \sigma_{2,0}$), а также разрушение границы раздела контактировавших фаз ($-\sigma_{1,2}$).

В результате работа адгезии равна

$$W_a = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{1,2}.$$

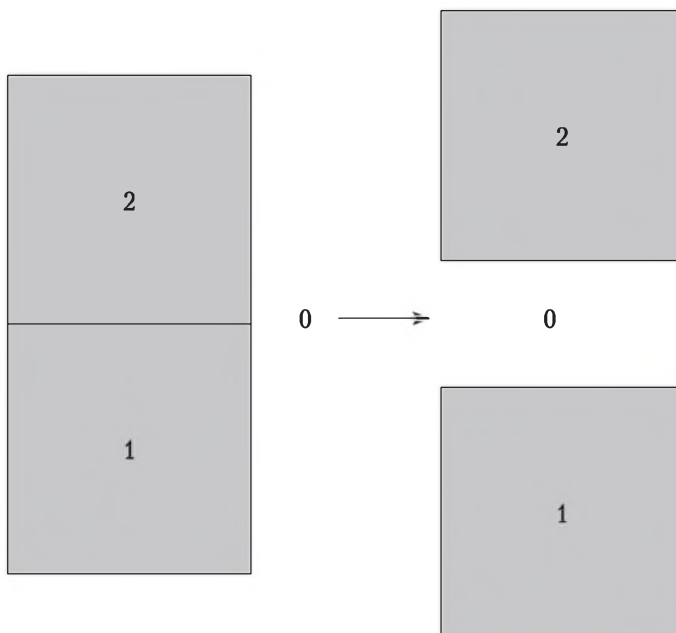


Рис. 6.2. К выводу соотношения между работой адгезии и поверхностным натяжением взаимодействующих фаз:
0 — газ; 1, 2 — твердое тело/жидкость

Это уравнение (*уравнение Дюпре*) отражает закон сохранения энергии при адгезии. Из анализа уравнения следует, что чем больше поверхностные натяжения контактирующих фаз и чем меньше конечное межфазное натяжение, тем выше работа адгезии.

На практике надежность соединения характеризуют *адгезионной прочностью*. Адгезионная прочность W_{Π} включает как работу разрыва межмолекулярных связей (работу W_a), так и работу деформации компонентов адгезионного соединения (работа деформации $W_{\text{деф}}$):

$$W_{\Pi} = W_a + W_{\text{деф}}$$

Работа деформации иногда может превышать работу адгезии в несколько раз. Чем прочнее адгезионное соединение, тем в большей степени подвергаются деформации компоненты системы к моменту ее разрушения.

Адгезионную прочность экспериментально определяют с помощью специальных установок при непосредственном разрушении соединения. Испытание основано на измерении силы, которая необходима для нарушения связи адгезива с субстратом (рис. 6.3). Методы испытаний классифицируют по способу нарушения адгезионной связи: отрыв, сдвиг, расслаивание и др.

Аутогезия — связь между однородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. Аутогезию можно рассматривать как частный случай адгезии. Взаимодействие частиц порошков, грунта, композиционных материалов, твердых пленок в многослойных покрытиях относится

к аутогезии. При адгезии и аутогезии сохраняется граница раздела между телами, в отличие от когезии, определяющей связь внутри тела в пределах одной фазы.

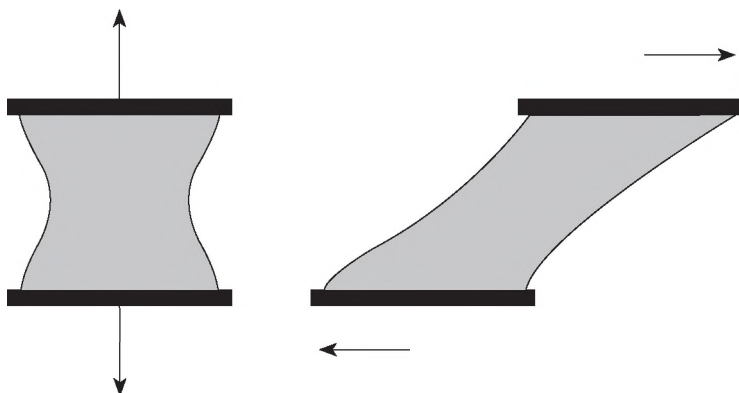


Рис. 6.3. Определение адгезионной прочности соединения

Резюме

Адгезия — межфазное взаимодействие между поверхностями конденсированных фаз при их молекулярном контакте. Работа адгезии определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи между двумя фазами, отнесенной к единице площади.

6.1.2. Механизм процессов адгезии

Существует несколько теорий, объясняющих механизм адгезии. Адгезионные связи между адгезивом и субстратом могут быть обусловлены действием сил различной природы: химических, межмолекулярных, механических, электрических.

Наибольшая энергия связи характерна для *химического* взаимодействия (до сотен кДж/моль), однако химические связи образуются только в случае определенных комбинаций субстрата и адгезива, например между стеклом и силиконом. Химические связи составляют не более половины всех взаимодействий.

Межмолекулярные взаимодействия (Ван-дер-Ваальса) гораздо слабее химических: энергия связи не превышает 15 кДж/моль. При адгезии под действием межмолекулярных сил приложимо правило полярности: чем ближе по полярности адгезив и субстрат, тем более прочен контакт.

Электрическая теория объясняет адгезию через возникновение ДЭС на межфазной поверхности между адгезивом и субстратом. При этом электростатические и межмолекулярные силы действуют на расстоянии до 100 нм, химические — на расстоянии не более 0,5 нм.

Механическое сцепление происходит, если жидкий адгезив затекает в неровности и трещины поверхности твердого тела и затем затвердевает. Этот механизм иногда считают второстепенным, но на практике часто для обеспечения адгезии поверхность специально делают более шероховатой.

В конкретных условиях один из механизмов может преобладать, однако чаще механизм адгезии является смешанным:

$$W_a = W_a^B + W_a^H + W_a^\pi + W_a^{da} + W_a^E.$$

Верхние индексы означают взаимодействие за счет: сил Ван-дер-Ваальса (B), водородной связи (H), π - π связи (π), донорно-акцепторной связи (da), электростатического взаимодействия (E).

При адгезии возможна встречная диффузия молекул в поверхностные слои контактирующих фаз, приводящая к размыванию границы раздела фаз и переходу адгезии в когезию.

Резюме

Адгезия обеспечивается механическими, электростатическими, межмолекулярными и другими видами взаимодействий между контактирующими фазами.

6.1.3. Когезия

В отличие от адгезии, которая характеризует взаимодействие между поверхностями разных фаз, *когезия* отражает связь внутри одной фазы (рис. 6.4, а также см. рис. 6.1), характеризую прочность и способность тел противодействовать внешнему усилию.

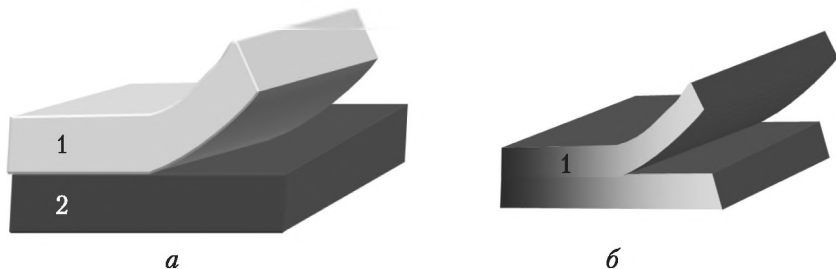


Рис. 6.4. Адгезия (а) характеризует взаимодействие между поверхностями разных фаз 1 и 2, а когезия (б) отражает связь внутри одной фазы

Работа когезии W_k определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв фазы, отнесенной к единице площади. Если при разрыве образуются две одинаковые границы раздела фазы с окружающей средой (рис. 6.5) и на это затрачивается энергия ($\sigma_{1,0} + \sigma_{1,0}$), то

$$W_k = 2\sigma_{1,0}.$$

Применительно к твердому телу величину W_k часто называют *прочностью на разрыв*, или *когезионной прочностью*. Наличие дефектов структуры приводит к тому, что когезионная прочность реальных тел в сотни раз меньше ее теоретического значения.

Резюме

Когезия отражает связь внутри конденсированной фазы, характеризую прочность и способность противодействовать внешнему усилию. Работа

когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв.

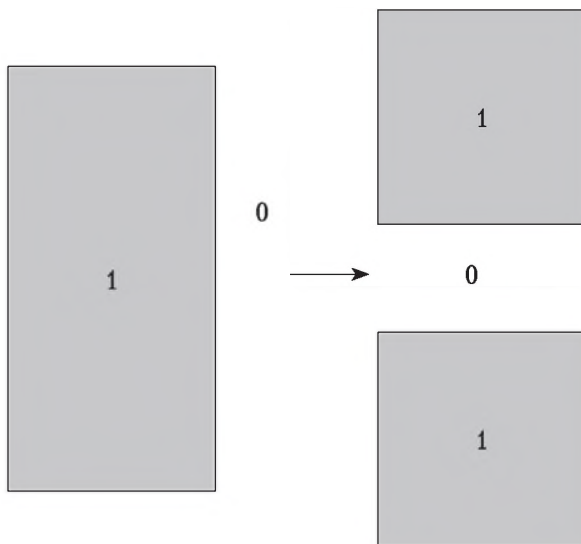


Рис. 6.5. К выводу соотношения между работой когезии и поверхностным натяжением взаимодействующих компонентов:
0 — газ; 1 — твердое тело/жидкость

6.2. Жидкость на твердой поверхности

6.2.1. Смачивание и растекание

Контакт жидкости с поверхностью твердого тела или другой жидкости приводит не только к адгезионному взаимодействию. При одновременном контакте с третьей фазой — газом (воздухом) жидкость может изменять свою форму, собираясь в каплю или растекаясь по поверхности в стремлении уменьшить поверхностную энергию системы. В зависимости от соотношения сил адгезии между жидкостью и твердым телом и когезии внутри жидкости возможны следующие результаты нанесения небольшого количества жидкости на поверхность твердого тела: несмачивание, смачивание и растекание (рис. 6.6).

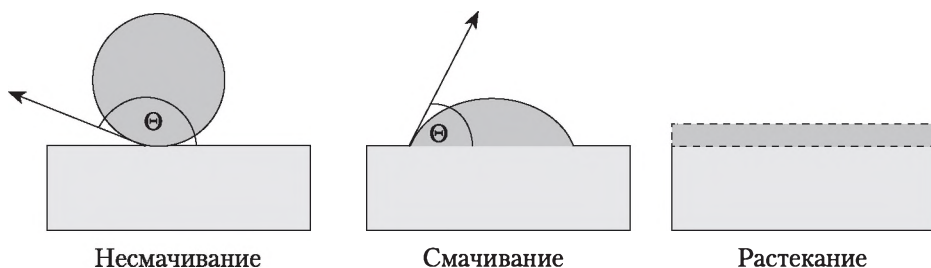


Рис. 6.6. Жидкость на твердой поверхности

В первых двух случаях нанесенная жидкость остается на поверхности другой фазы в виде капли, принявшей при установившемся равновесии определенную форму. В третьем случае капля растекается по поверхности. Растекание рассматривают как предельную форму смачивания.

Угол, образуемый касательной к межфазной поверхности «жидкость — воздух» и твердым телом, на которое нанесена жидкость, называют *краевым углом смачивания* и обозначают через Θ .

Резюме

В результате нанесения жидкости на поверхность твердого тела (или другой жидкости) возможно смачивание, несмачивание или растекание жидкости по поверхности.

6.2.2. Краевой угол смачивания. Закон Юнга

Рассмотрим равновесие жидкости при контактном смачивании поверхности в ситуации, когда капля не растекается полностью по поверхности другого тела (рис. 6.7).

В точке соприкосновения трех фаз (по всему периметру контакта капли с твердым телом) действуют три поверхностные силы, определяемые значениями поверхностных натяжений на границе раздела следующих фаз: «жидкость — газ», «твердое тело — жидкость» и «твердое тело — газ».

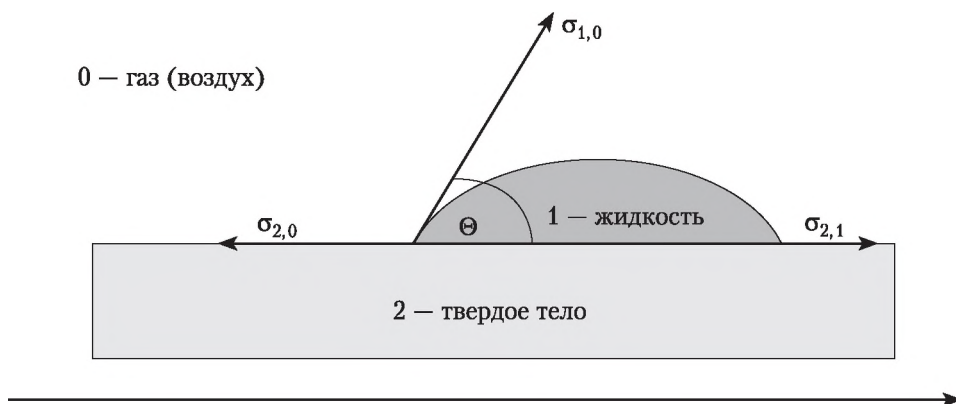


Рис. 6.7. Равновесие жидкости на твердой поверхности

Межфазовые поверхностные натяжения направлены тангенциально соответствующей поверхности: $\sigma_{2,0}$ и $\sigma_{2,1}$, отвечающие границам «твердое тело — воздух» и «твердое тело — жидкость», параллельны поверхности твердого тела, а $\sigma_{1,0}$ направлено по касательной к искривленной границе «жидкость — воздух».

Адгезионные силы между жидкостью и твердым субстратом способствуют растеканию капли. Поверхностное натяжение твердого тела на границе с воздухом $\sigma_{2,0}$, стремясь уменьшиться, вызывает растяжение капли по поверхности.

Когезионные силы, действующие внутри капли, препятствуют растеканию. Поверхностное натяжение на границе твердого тела с жидкостью

$\sigma_{2,1}$ стремится сжать каплю, при этом поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади контакта твердой и жидкой фаз.

Поверхностное натяжение на границе «жидкость — газ» $\sigma_{1,0}$ действует под определенным углом к площади контакта. Этот угол — краевой угол смачивания Θ . Краевой угол всегда отсчитывают в сторону жидкой фазы.

Тупой угол ($\cos \Theta < 0$) соответствует несмачиванию, острый угол ($\cos \Theta > 0$) — смачиванию; растекание можно интерпретировать как крайний случай смачивания ($\cos \Theta = 1$).

Поскольку поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящуюся на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины, то все рассмотренные составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил.

«О поверхностной энергии и поверхностном натяжении в силовой и энергетической трактовке см. в подпараграфе 1.1.2.

При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

$$\sigma_{2,1} + \sigma_{1,0} \cos \Theta - \sigma_{2,0} = 0.$$

Или для косинуса краевого угла имеем

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}}.$$

Эти соотношения представляют собой различные формы закона Юнга, характеризующего равновесие капли жидкости на твердой поверхности.

Подставляя значение разности ($\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}$) из закона Юнга в уравнение работы адгезии $W_a = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}$, получим формулу, позволяющую рассчитать *равновесную работу адгезии жидкости на твердой поверхности*:

$$W_a = \sigma_{1,0}(1 + \cos \Theta).$$

Входящие в нее величины — поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{1,0}$ и краевой угол смачивания — поддаются прямому измерению, в отличие от межфазного натяжения «твердое тело — жидкость» и «твердое тело — газ».

Резюме

Краевой угол смачивания — угол между твердой поверхностью и касательной к поверхности жидкости в точке контакта твердой, жидкой и газообразной фаз (направление силы поверхностного натяжения). Тупой угол соответствует несмачиванию, острый угол — смачиванию; растекание можно интерпретировать как крайний случай смачивания.

6.2.3. Условия смачивания.

Лиофильные и лиофобные поверхности

Важная роль смачивания в природных и технологических процессах требует знания его законов для управления этим процессом.

Используя закон Юнга, определим условия смачивания поверхности (соотношение работы адгезии и когезии).

«« Работа адгезии обсуждалась в подпараграфе 6.1.1, работа когезии — в подпараграфе 6.1.3.

Результат контакта жидкости с поверхностью другой конденсированной фазы определяется значением краевого угла смачивания (острый или тупой угол), или значением косинуса этого угла.

«« О краевом угле смачивания подробнее см. в подпараграфе 6.2.2.

Косинус краевого угла входит в уравнение Юнга, что позволяет выразить его через работу адгезии и когезии:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}} = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1} + \sigma_{1,0} + \sigma_{1,0}}{\sigma_{1,0}} = \frac{W_{\kappa} - \frac{1}{2} W}{\frac{1}{2} W_{\kappa}} = \frac{2W_a - W_{\kappa}}{W_{\kappa}}.$$

Анализируя это соотношение, можно вывести условия смачивания, несмачивания и растекания жидкости.

Условие несмачивания: $\cos \Theta < 0$	Условия смачивания: 1) $\cos \Theta > 0$; 2) $\cos \Theta < 1$	Условие растекания: $\cos \Theta = 1$ (или краевой угол не определяется)
$2W_a < W_{\kappa}$	1) $2W_a > W_{\kappa}$; $W_a > 1/2 W_{\kappa}$; 2) $2W_a - W_{\kappa} < W_{\kappa}$; $2W_a < 2W_{\kappa}$; $W_a < W_{\kappa}$	$2W_a - W_{\kappa} \geq W_{\kappa}$; $2W_a \geq 2W_{\kappa}$
$W_a < 1/2 W_{\kappa}$ Работа адгезии меньше 1/2 работы когезии	$1/2 W_{\kappa} < W_a < W_{\kappa}$ Работа адгезии больше 1/2, но меньше полной работы когезии	$W_a \geq W_{\kappa}$ Работа адгезии больше или равна работе когезии

Таким образом, улучшение смачивания связано с увеличением значения работы адгезии жидкости к поверхности твердого тела и уменьшением значения работы когезии жидкости.

Превышение значения работы адгезии над значением работы когезии характеризуется *коэффициентом растекания* W_p , который равен

$$W_p = W_a - W_{\kappa}.$$

По значению краевого угла смачивания все поверхности принято делить на *лиофильные* и *лиофобные*. Если угол изменяется в пределах $0 < \Theta < 90^\circ$, то такие поверхности называют лиофильными, для лиофобных поверхностей $\Theta > 90^\circ$ (рис. 6.8). Леофильные поверхности, в свою очередь, могут быть гидрофильными и олеофильными: если поверхности контактируют с водой, то вместо приставки «лио» используют приставку «гидро», а в случае маслоподобных жидкостей — «олео».

Краевой угол смачивания зависит от значений удельной поверхностной энергии твердого тела $\sigma_{2,0}$ и поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{1,0}$:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{2,0} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{1,0}}.$$



Рис. 6.8. Капля жидкости на лиофобной поверхности

Анализ этого уравнения и лежит в основе подходов к управлению смачиванием. Для улучшения смачивания необходимо, чтобы краевой угол был как можно меньше, а значение $\cos \Theta$ — как можно больше. Повысить значение $\cos \Theta$ можно, или уменьшая знаменатель в уравнении, т.е. снижая поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{1,0}$, или увеличивая числитель, т.е. повышая удельную поверхностную энергию твердого тела $\sigma_{2,0}$. Удельная поверхностная энергия на границе «твердое тело — жидкость» $\sigma_{2,1}$ — трудно определяемая и трудно регулируемая величина.

Легче смачиваются твердые тела с большим значением поверхностного натяжения $\sigma_{2,0}$, т.е. наиболее полярные вещества. Поверхности кремнезема, алюмосиликатов, некоторых минералов, ионных кристаллов лиофильны, они хорошо смачиваются и водой, и маслами. Гидрофобными являются поверхности графита, серы, сульфидов, олеофобна поверхность тефлона (фторопласта).

Для улучшения смачивания водой поверхность модифицируют полярными веществами. Напротив, с целью гидрофобизации на поверхность наносят неполярные вещества или вводят их в состав материала.

Лучше смачивают твердые поверхности жидкости с малым поверхностным натяжением $\sigma_{1,0}$. Например, углеводороды с $\sigma_{1,0} = 20 \div 30$ мДж/м² смачивают большинство поверхностей, а ртуть с $\sigma_{1,0} = 475$ мДж/м² всегда собирается каплями с $\cos \Theta < 0$ (несмачивание).

Вопросы практики

Модифицирование поверхности для регулирования смачивания твердых тел применяется при производстве материалов, используемых во влажной среде (кровельных покрытий, оборудования, красок, тканей). В качестве гидрофобизаторов применяют соли жирных кислот, катионоактивные ПАВ, а также низко- и высокомолекулярные кремнийорганические и фторорганические соединения. В практике строительства чаще всего применяются силиконовые гидрофобизаторы на основе алкилсиликонатов калия, алкоксисиланов, гидроксилсодержащих силосанов (каучуки).

►► Подробнее о поверхностно-активных веществах см. в параграфе 9.5.

Введение в жидкую фазу ПАВ, изменяющих поверхностное натяжение, широко распространено в текстильной промышленности для улучшения смачивания при отмывке сырой шерсти, крашении, нанесении рисунка на ткань и для защитной гидрофобизации волокон.

Одним из важнейших технологических процессов, основанным на использовании смачивания, является флотационное обогащение и разделение руд металлов и других полезных ископаемых.

Резюме

Условие смачивания/несмачивания связано с соотношением работы адгезии и работы когезии: условием несмачивания является $W_a < 1/2 W_k$; при $1/2 W_k < W_a < W_k$ происходит смачивание, а при $W_a \geq W_k$ — растекание. По условиям смачивания различают лиофильные и лиофобные поверхности. Основными способами управления смачиванием являются модификация поверхности твердой фазы и изменение состава жидкости.

6.3. Особенности искривленной границы раздела фаз

6.3.1. Равновесие на искривленной поверхности

В дисперсных системах в силу малых характерных размеров дисперсной фазы поверхность раздела является не плоской, а искривленной. Радиус кривизны поверхности R считают положительным для выпуклой поверхности, отрицательным — для вогнутой. Поверхность капли выпукла ($R > 0$), а поверхность внутри пузырька и над мениском жидкости в смачиваемом капилляре вогнута ($R < 0$). Для плоских поверхностей радиус кривизны стремится к бесконечности ($R \rightarrow \infty$).

Равнодействующая сил, действующих на поверхностную молекулу, направлена в сторону одной из граничащих фаз, в случае границы с воздухом — в сторону конденсированной фазы. Интенсивность воздействия зависит от формы поверхности. Очевидно, что молекула, находящаяся на выпуклой поверхности конденсированной фазы (рис. 6.9), будет испытывать с ее стороны меньшее воздействие, чем на плоской поверхности, а на вогнутой поверхности, наоборот, большее.

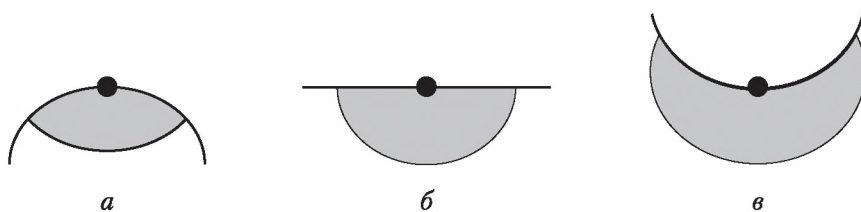


Рис. 6.9. Молекула на выпуклой (а), плоской (б) и вогнутой (в) поверхностях (затемнена сфера действия молекулярных сил конденсированной фазы)

Искривление границы раздела вызывает ряд существенных изменений системы.

Во-первых, *изменяются условия фазовых равновесий.*

Важнейшая характеристика фазового равновесия — давление насыщенного пара P_s . Обычно под давлением насыщенного пара понимают его значение над плоской поверхностью. Кривизна поверхности оказывает влияние на условия перехода молекул из конденсированной фазы в пар и, следовательно, на давление насыщенного пара.

На выпуклой поверхности жидкости (рис. 6.9, а) молекулы удерживаются слабее, чем на плоской (рис. 6.9, б), поэтому испарение происходит легче и давление насыщенного пара оказывается выше, чем в случае плоской поверхности.

Для вогнутой поверхности (рис. 6.9, в) сфера действия молекулярных сил конденсированной фазы выше, чем для плоской и выпуклой. Следовательно, молекулы на поверхности удерживаются сильнее, испарение затруднено, давление насыщенного пара ниже, чем в случаях плоской и выпуклой поверхностей.

►► Количественное соотношение между давлением насыщенного пара над плоской и искривленной поверхностями будет выведено в параграфе 6.5.

Во-вторых, *изменяется внутреннее давление* в сосуществующих фазах.

Нам чаще приходится использовать понятие «давление газа» или «давление пара», которое мы рассматриваем как результат ударов движущихся молекул газа о стенки сосуда. Для конденсированных фаз также существует понятие давления, называемое давлением внутри фазы, внутренним давлением, молекулярным давлением. В отсутствие «сосуда» роль «стенки» выполняет граница раздела фаз.

Если в случае плоской поверхности давление в обеих фазах одинаково, то в случае искривленной поверхности в фазе с положительным радиусом кривизны внутреннее давление оказывается больше, чем в соседней. Можно сказать, что искривленная поверхность капли сжимает жидкость, повышая давление внутри и понижая снаружи. Разность давлений, возникающая по обе стороны искривленной поверхности жидкости, называют *лапласовым, или капиллярным, давлением.*

►► Зависимость капиллярного давления от радиуса кривизны поверхности выражается уравнением Лапласа, которое будет разобрано в подпараграфе 6.3.2.

Капиллярное давление служит причиной такого явления, как капиллярное поднятие жидкости.

►► О капиллярных явлениях см. в параграфе 6.4.

Резюме

Кривизна поверхности оказывает влияние на условие фазового равновесия. Давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью выше, а над вогнутой — ниже, чем над плоской поверхностью. На границе двух фаз, разделенных искривленной поверхностью, возникает разность давлений — лапласово, или капиллярное, давление.

6.3.2. Капиллярное давление

Кривизна поверхности изменяет внутреннее давление в сосуществующих фазах. Рассмотрим равновесие между двумя фазами α и β , разделенными поверхностью с радиусом кривизны R (рис. 6.10).

◀◀ О радиусе кривизны поверхности см. в подпараграфе 6.3.1.

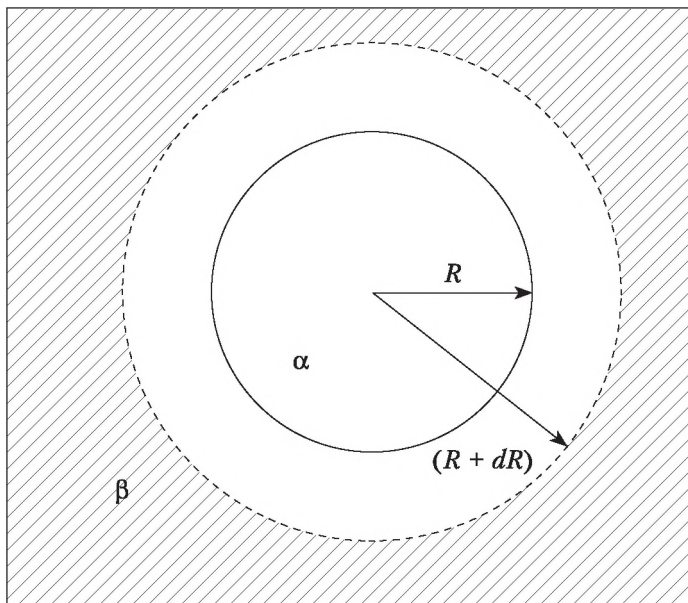


Рис. 6.10. Равновесие между двумя фазами, разделенными искривленной поверхностью

В качестве примера можно представить пузырек газа (фаза α) радиусом R в жидкой среде (фаза β). При расширении пузырька его радиус увеличивается на величину dR .

В отсутствие других видов работы работа по образованию новой поверхности σdS совершается за счет работы по изменению объема фаз α и β :

$$P_{\alpha} dV_{\alpha} + P_{\beta} dV_{\beta} = \sigma dS,$$

где P_{α} и P_{β} — внутренние давления фаз; dS — изменение площади раздела фаз; dV_{α} и dV_{β} — изменение объемов фаз, в нашем примере dV_{α} — изменение объема пузырька при расширении. С учетом постоянства общего объема системы при расширении одной фазы объем второй фазы уменьшится на такую же величину $dV_{\alpha} = -dV_{\beta}$:

$$(P_{\alpha} - P_{\beta})dV_{\alpha} = \sigma dS.$$

Для сферической поверхности $S = 4\pi R^2$, $V = 4/3\pi R^3$, откуда после некоторых математических преобразований получим *уравнение Лапласа*:

$$(P_{\alpha} - P_{\beta})\frac{4}{3}\pi dR^3 = \sigma 4\pi dR^2;$$

$$\Delta P \frac{4}{3} \pi^3 R^2 dR = \sigma 4 \pi^2 R dR;$$

$$P_{\alpha} - P_{\beta} = \frac{2\sigma}{R}.$$

Разность давлений в соседних фазах $P_{\alpha} - P_{\beta} = \Delta P$, возникающая по обе стороны искривленной поверхности жидкости, называют лапласовым, или капиллярным, давлением.

В случае плоской границы раздела фаз $R \rightarrow \infty$ и внутренние давления фаз одинаковы ($\Delta P = 0$); в случае искривленной поверхности возникает добавочное давление ΔP , направленное в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность вогнута.

Другими словами, при равновесии давление в фазе, отделенной от другой фазы вогнутой поверхностью (в пузырьке, капле, над вогнутым мениском в капилляре), больше, чем в соседней фазе. Величина капиллярного давления зависит от кривизны поверхности и поверхностного натяжения. В разобранном нами случае давление внутри пузырька газа больше, чем в соседней фазе, что не дает ему «схлопнуться», лапласово давление сжимает пузырек.

Пример 6.1. Для капли воды радиусом 1 мм (10^{-3} м) лапласово давление равно

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 145,4 \text{ (Па)} \approx 0,00145 \text{ (атм)},$$

где $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² — поверхностное натяжение воды.

Для капель радиусом 100 нм (10^{-7} м) разница давлений в соседних фазах составит

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3}}{10^{-7}} = 1\,455\,000 \text{ (Па)} \approx 15 \text{ (атм)}.$$

Таким образом, лапласово давление в маленькой капельке воды существенно выше, чем в крупной капле.

Радиус кривизны существенно влияет на лапласово давление — как в рассмотренных в примере каплях жидкости, так и в пузырьках газа или пара: давление в мелких пузырьках всегда выше, чем в больших; поэтому всегда существует тенденция к перетеканию газа из маленького пузырька в более крупный.

Резюме

Разность давлений в соседних фазах, разделенных искривленной поверхностью (капиллярное, или лапласово, давление), зависит от кривизны поверхности и поверхностного натяжения. Капиллярное давление в фазе, отделенной от другой фазы вогнутой поверхностью (в пузырьке, капле, над вогнутым мениском в капилляре), больше, чем в соседней фазе.

6.4. Капиллярные явления

Лапласово давление в капиллярах, радиус которых соизмерим с кривизной поверхности жидкости, является причиной капиллярных явлений, в частности капиллярного поднятия.

◄◄ Лапласово (капиллярное) давление обсуждалось в подпараграфе 6.3.1.

В случае *гидрофильной поверхности* капилляра на поверхности жидкости образуется вогнутый мениск, лапласово давление направлено к центру кривизны, оно *поднимает жидкость* (рис. 6.11, а) до тех пор, пока не уравнивается гидростатическим давлением:

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh,$$

где R — радиус мениска, он связан с радиусом капилляра r через косинус угла смачивания: $R = r \cos \Theta$, при $\cos \Theta = 1$ $R = r$; ρ — плотность жидкости; h — высота поднятия жидкости в капилляре.

◄◄ О гидрофильных и гидрофобных поверхностях см. в подпараграфе 6.2.3.

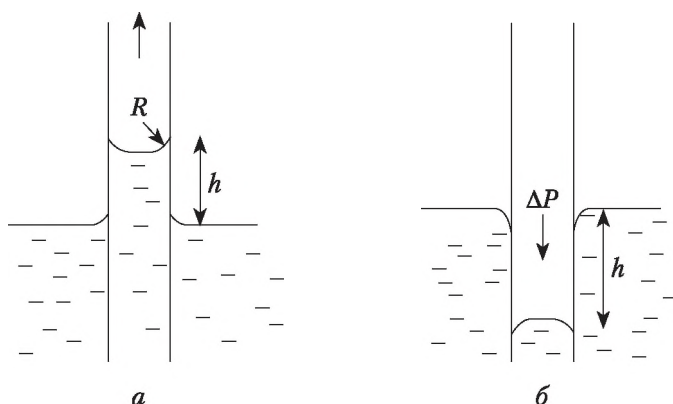


Рис. 6.11. Поднятие жидкости в случае гидрофильной поверхности капилляра (а); опускание жидкости в случае гидрофобной поверхности капилляра (б)

В случае *гидрофобной поверхности* образуется выпуклый мениск — *жидкость в капилляре будет опускаться* (рис. 6.11, б).

Капиллярные явления объясняют многие природные, биологические и технологические процессы: подъем воды в стеблях растений, кровообращение, пропитывание тканей и бумаги красками, формируемость влажного песка и т.п.

Резюме

Капиллярные явления являются следствием капиллярного давления в дисперсных системах.

6.5. Уравнение Томсона (Кельвина)

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью отличается от давления насыщенного пара над плоской поверхностью, что приводит к изменению химического потенциала над искривленной поверх-

ностью и изменяет условия фазовых равновесий в дисперсных системах по сравнению с макрообъектами. Условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов пара и жидкости:

$$\mu_{\text{пар}} = \mu_{\text{жидк}};$$

$$\mu^0 + RT \ln P = \mu^0 + RT \ln P_S + \Delta\mu,$$

где P — давление насыщенного пара над искривленной поверхностью; P_S — давление насыщенного пара над плоской поверхностью. Приращение химического потенциала за счет лапласова давления при изменении кривизны поверхности для однокомпонентной системы в изотермических условиях соответствует работе расширения:

$$\Delta\mu = V_m \Delta P = \pm V_m \frac{2\sigma}{r}.$$

Знак «+» или «-» зависит от радиуса кривизны: «+» — для выпуклой поверхности, «-» — для вогнутой.

После подстановки $\Delta\mu$ и необходимых преобразований получаем *уравнение Томсона (Кельвина)*, связывающее давление P , при котором пар будет насыщенным по отношению к искривленной поверхности, с радиусом кривизны r :

$$P = P_S \cdot e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}}, \text{ или } P/P_S = e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, образующейся при конденсации пара; V_m — молярный объем жидкости; r — радиус кривизны поверхности (если принять косинус угла смачивания равным единице, $\cos \Theta = 1$).

◀ Краевой угол смачивания обсуждался в подпараграфах 6.2.1 и 6.2.2.

Уравнение Томсона является важнейшим уравнением физической химии поверхностных явлений.

Анализ полученного уравнения приводит к ряду важных следствий.

1. В системе Ж/Г давление насыщенного пара над плоской поверхностью меньше, чем над каплей, но больше, чем над вогнутой поверхностью.

Конденсация пара в жидкость над *вогнутой* поверхностью происходит при меньшем давлении насыщенного пара, чем в случае плоской поверхности, что, в частности, проявляется в явлении *капиллярной конденсации*.

▶ Явление капиллярной конденсации будет рассмотрено применительно к адсорбции на пористых адсорбентах, см. подпараграф 7.5.4.

Вопросы практики

Вогнутый мениск жидкости образуется на поверхности растений, в основании пор листьев, коры, а также в местах контакта частичек почвы. Конденсация влаги из воздуха на таких поверхностях происходит при $P/P_S < 1$, т.е. при относительной влажности менее 100%, что приводит к образованию росы, играющей важную роль в жизни растений.

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости в порах диаметром 100 нм примерно на 1%, а в порах диаметром 10 нм — уже на 10% ниже, чем его значение P_S над плоской поверхностью.

Над *выпуклой* поверхностью маленькой капли тумана, напротив, конденсация начнется при давлении большем, чем над плоской поверхностью (или над крупной каплей), т.е. только при пересыщении.

Пример 6.2. Определим давление паров четыреххлористого углерода над его каплями радиусом $5 \cdot 10^{-8}$ м при температуре 293 К. Равновесное давление CCl_4 при этой температуре составляет 13 000 Па, плотность CCl_4 — 1595 кг/м³, поверхностное натяжение — $25,68 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $M(\text{CCl}_4) = 154 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Имеем

$$P = P_S \cdot e^{\frac{2\sigma V_M}{rRT}} = P_S \cdot e^{\frac{2\sigma M}{rRT\rho}} = 13\,000 \cdot e^{\frac{2 \cdot 25,68 \cdot 10^{-3} \cdot 154 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-8} \cdot 8,31 \cdot 293 \cdot 1595}} = 13\,540 \text{ (Па)}.$$

2. Чем меньше размер капли, тем больше равновесное давление ее насыщенного пара, тем менее устойчиво ее состояние.

В полидисперсной системе с каплями различных размеров давление насыщенного пара над ними различно. Поэтому мелкие капли испаряются; испарившееся вещество может конденсироваться на поверхности более крупных частиц и на плоской поверхности (рис. 6.12). Такой процесс роста крупных частиц за счет исчезновения мелких называется *изотермической перегонкой (переконденсацией)*. Таким образом, всякая полидисперсная система термодинамически неравновесна, а потому неустойчива.

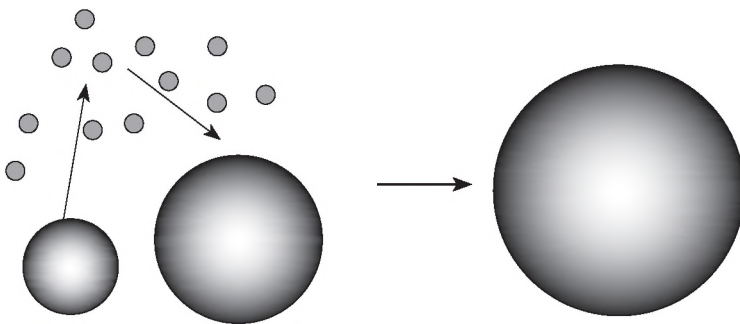


Рис. 6.12. Изотермическая перегонка (переконденсация)

Вопросы практики

В атмосфере городского смога конденсация паров воды происходит на плоских гранях твердых частиц при относительной влажности около 100% ($P/P_S \approx 1$), образующиеся плоские пленки воды способствуют конденсации и переконденсации мелких капель, поэтому количество осадков над городами в целом выше, чем в экологически чистых областях.

3. Равновесие в системе Т/Ж можно выразить уравнением, сходным с уравнением Томсона. В растворе мерой интенсивности перехода вещества в другую фазу является концентрация насыщенного раствора. Таким

образом, применительно к дисперсной системе «твердая фаза — раствор» уравнение, аналогичное уравнению Томсона, может быть записано в виде

$$C/C_S = e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}},$$

где C_S — концентрация насыщенного раствора (растворимость) в равновесии с крупными частицами (с радиусом кривизны $r \rightarrow \infty$); C — концентрация вещества в растворе, равновесном с мелкими частичками средним радиусом r . При растворении высокодисперсных веществ можно получить концентрацию насыщенного раствора выше C_S .

Вопросы практики

Повышенная растворимость высокодисперсных веществ применяется при производстве лекарственных препаратов коллоидного серебра и золота, обладающих бактерицидным действием.

Термодинамическая неравновесность таких систем обуславливает перекристаллизацию вещества — рост крупных кристаллов в пересыщенном растворе за счет растворения мелких. Образование сталактитов и сталагмитов, рудных месторождений некоторых металлов (медь, цинк) связано с изотермической перегонкой в пересыщенных гидротермальных растворах сульфидов, оксидов или других соединений этих металлов.

Интерактивный компонент

Как можно определить удельную поверхностную энергию на границе «твердое тело — жидкость»?

Произведение растворимости BaSO_4 при 20°C $\text{PP} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, что соответствует растворимости сравнительно крупных кристаллов $1,049 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Растворимость высокодисперсных частиц радиусом $3 \cdot 10^{-7}$ м равна $1,255 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Плотность сульфата бария — 4500 кг/м^3 . При подстановке этих данных в уравнение Томсона получим

$$\sigma = \frac{rRT \ln \frac{C}{C_S}}{2V_m} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{1,252 \cdot 10^{-5}}{1,049 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot \frac{233 \cdot 10^{-3}}{4500}} = 1,248 \approx 1250 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж/м}^2\text{)}.$$

4. В системах Т/Г повышение давления насыщенного пара над высокодисперсными частицами по сравнению с частицами крупных размеров обуславливает и некоторое понижение температуры их плавления. Например, уменьшение размера частиц салол до 8 мкм понижает его температуру плавления от 42 до 38°C . Такие данные также позволяют составить представление о возможных значениях поверхностной энергии твердых тел.

Резюме

Уравнение Томсона (Кельвина) связывает давление, при котором пар будет насыщенным по отношению к искривленной поверхности, с радиусом кривизны, описывая условия фазовых равновесий в высокодисперсных системах.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. По какому механизму происходит адгезионное взаимодействие?
2. Как связаны работа адгезии и прочность на разрыв?
3. Что характеризует величина работы когезии?
4. Что такое краевой угол смачивания?
5. Какие поверхности называют гидрофильными?
6. Приведите условие смачивания жидкостью поверхности твердого тела (соотношение работы адгезии и когезии).
7. Как можно добиться улучшения смачивания?
8. В каких случаях радиус кривизны поверхности считается положительным, а в каких отрицательным?
9. Поясните смысл величин P и P_s в уравнении Томсона.
10. Что такое лапласово давление?
11. В каком случае жидкость в капилляре поднимается, а в каком опускается?
12. Чем отличаются формы записи уравнения Томсона для расчета давления пара над каплей и внутри пузырька?
13. В чем заключается явление изотермической перегонки (переконденсации)?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 6 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграф П.5).

6.1. Проанализируйте проявления явления адгезии в окружающем мире, в быту, в вашей будущей профессиональной деятельности.

6.2. Сравните явление аутогезии с явлениями адгезии и когезии. Что между ними общего и в чем различие?

6.3. Проанализируйте следствия из уравнения Томсона. Какое из них объясняет повышенную растворимость высокодисперсных веществ по сравнению с крупными кристаллами?

6.4. Предложите способ определения удельной межфазной поверхностной энергии на границе «твердое тело — раствор». Оцените возможность его практического воплощения и точность измерений.

Список дополнительной литературы

1. Евдокимов, Ю. М. Адгезия. От микро- и макроуровня к наносистемам : монография / Ю. М. Евдокимов. — М. : Изд-во Московского государственного университета леса, 2011.
2. Зимон А. Д. Адгезия пищевых масс / А. Д. Зимон. — М. : Агропромиздат, 1985.
3. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А. Д. Зимон. — М. : Химия, 1977.
4. Зимон, А. Д. Что такое адгезия / А. Д. Зимон. — 2-е изд. — М. : Либроком, 2013.
5. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. — М. : Химия, 1976.
6. Сумм, Б. Д. Гистерезис смачивания / Б. Д. Сумм // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 98—102.
7. Юдако, А. А. Теория и практика получения и применения гидрофобных материалов / А. А. Юдако. — Владивосток : Дальнаука, 1998.

Глава 7

АДСОРБЦИЯ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

После изучения главы 7 студент должен:

знать

- физико-химические причины явления адсорбции;
- различие между абсорбцией и адсорбцией;
- способы количественного выражения величины адсорбции;
- фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса;
- принцип разделения веществ на поверхностно-активные и поверхностно-инактивные;
- физический смысл параметров мономолекулярного слоя ПАВ исходя из строения монослоя;
- основные положения теории и уравнение Ленгмюра;
- особенности адсорбции на твердой поверхности;
- различие между хемосорбцией и физической сорбцией;
- основные положения теории и уравнение БЭТ;
- особенности адсорбции на микро- и мезопористых адсорбентах;
- основные положения теории объемного заполнения микропор и потенциальной теории Поляни;

уметь

- приводить примеры ПАВ и ПИАВ;
- графически определять поверхностную активность из изотермы поверхностного натяжения;
- рассчитывать величину адсорбции ПАВ по уравнению Гиббса;
- рассчитывать площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в монослое, и толщину монослоя;
- объяснять форму и характер различных изотерм адсорбции;
- экспериментально определять величину адсорбции на твердом адсорбенте;
- проводить вычисления по уравнениям Ленгмюра и БЭТ;

владеть

- специальной терминологией, связанной с адсорбционными свойствами дисперсных систем;
- навыками описания изотерм адсорбции;
- способами обработки экспериментальных данных, полученных при изучении адсорбции;
- методом определения параметров мономолекулярного слоя ПАВ по результатам изучения адсорбции;
- методом определения удельной поверхности твердого адсорбента по емкости монослоя;
- теоретическими основами изучения пористой структуры сорбента.

Изучив эту главу, вы:

- познакомитесь с явлением адсорбции и принятой в этой области коллоидной химии терминологией;
- познакомитесь с основными теориями адсорбции;
- научитесь измерять и вычислять величину адсорбции, строить и интерпретировать изотерму адсорбции;
- научитесь вычислять параметры адсорбционного слоя ПАВ и определять удельную поверхность пористых адсорбентов;
- узнаете об особенностях адсорбции на пористых адсорбентах и явлении капиллярной конденсации.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- знает основные уравнения термодинамики и условия фазовых равновесий;
- овладел понятиями: поверхностная энергия, удельная поверхность, радиус кривизны поверхности;
- умеет вычислять равновесное давление пара над искривленной поверхностью;
- знаком с уравнением прямой и умеет проводить необходимые геометрические построения и вычисления.

Если вы не уверены в этих умениях, советуем обратиться к материалу предыдущих глав и пособиям по математике.

7.1. Адсорбция

7.1.1. Основные определения.

Количественное выражение адсорбции

Адсорбция (от лат. *ad* — «на», «при» и *sorbeo* — «поглощаю») — увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция происходит из жидкой или газовой фазы на границе раздела «газ — твердое тело», «газ — жидкость», «жидкость — жидкость», «жидкость — твердое тело».

Адсорбция — это поверхностное явление, его причины связаны с нескомпенсированностью сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз и, как следствие этого, избытком свободной поверхностной энергии. В результате адсорбции вещества на границе раздела фаз свободная поверхностная энергия уменьшается, т.е. процесс адсорбции энергетически выгоден.

Адсорбируемое вещество в объеме фазы до адсорбции называют *адсорбтив*, а уже адсорбированное — *адсорбат*. Жидкость или твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом* (рис. 7.1).

Пример 7.1. При адсорбции метана на поверхности активированного угля имеем: уголь — адсорбент; еще не адсорбированный метан — адсорбтив; адсорбированный метан — адсорбат.

Используются и более общие понятия — сорбция (поглощение), сорбат (вещество, которое поглощается), сорбент (вещество, которое поглощает). Понятие сорбции объединяет адсорбцию — поглощение на поверхности и абсорбцию — поглощение в объеме сорбента.

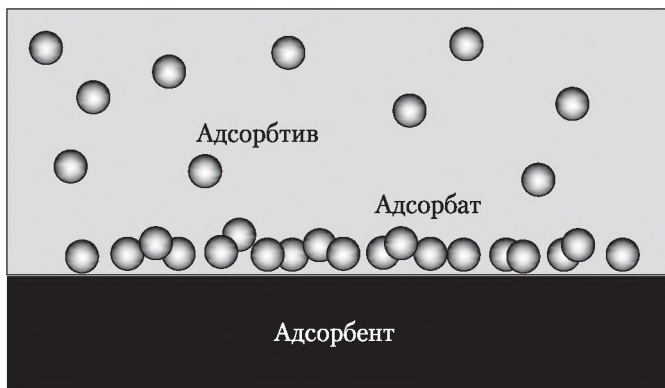


Рис. 7.1. Адсорбент, адсорбат и адсорбтив

Поглощение вещества из газовой фазы всем объемом твердого тела или расплава называется *окклюзией*. Извлечение из жидкости какого-либо компонента другой жидкостью называется *экстракцией*.

Часть молекул с поверхности может перейти обратно в объем. Процесс, обратный процессу адсорбции, называется *десорбцией*. При равенстве скорости адсорбции и десорбции имеет место *адсорбционно-десорбционное равновесие*.

Количественно адсорбцию выражают величинами избыточной (гиббсовой) адсорбции Γ или абсолютной адсорбции a . Обычно для гладких поверхностей адсорбцию относят к единице площади поверхности адсорбента, а для пористых тел и порошков — к единице массы (удельная адсорбция).

Понятие *избыточной адсорбции*, введенное Гиббсом, подразумевает избыток количества вещества адсорбата на поверхности адсорбента по сравнению с объемом фазы:

$$\Gamma = \frac{(C_S - C_V)V_S}{S} = \frac{n_S - n_V}{S}, \text{ или } \Gamma = \frac{(C_S - C_V)V_S}{m} = \frac{n_S - n_V}{m},$$

где C_S и C_V — концентрации адсорбируемого вещества на поверхности адсорбента и в объеме фазы; V_S — объем поверхностного слоя (слой на поверхности адсорбента, в котором концентрация адсорбата значительно превышает концентрацию в объеме); S — площадь границы раздела фаз; n_S и n_V — количество вещества адсорбата на поверхности и в объеме соответственно; m — масса адсорбента.

Абсолютная адсорбция — это количество вещества адсорбата, отнесенное к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента (в последнем случае это удельная адсорбция):

$$a = \frac{n_S}{S}, \text{ или } a = \frac{n_S}{m}.$$

Размерность обеих величин адсорбции [моль/м²] или (в случае удельной адсорбции) [моль/кг]. В случае если концентрация адсорбируемого

вещества на поверхности значительно превышает его концентрацию в объеме ($C_S \gg C_V$), величины абсолютной и избыточной адсорбции практически совпадают: $\Gamma \approx a$.

Резюме

Адсорбция — увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз. Количественно адсорбцию выражают через избыток адсорбата на поверхности по сравнению с объемом, отнесенный к единице площади (избыточная адсорбция Γ), или через количество вещества адсорбата, отнесенное к единице площади поверхности (абсолютная адсорбция a).

7.1.2. Физическая адсорбция и хемосорбция

В зависимости от характера взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента адсорбцию подразделяют на физическую и химическую (хемосорбцию).

В общем случае термин «адсорбция» подразумевает именно *физическую адсорбцию*, т.е. процесс, не связанный с образованием новых поверхностных соединений. Физическая адсорбция может быть вызвана силами межмолекулярного взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (силами Лондона — Ван-дер-Ваальса), которые не сильно различаются для разных адсорбентов (неспецифическая адсорбция), или электростатическими взаимодействиями, интенсивность которых определяется природой адсорбтива (специфическая адсорбция). В любом случае при физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а при десорбции десорбируются в неизменном виде. Теплота физической адсорбции невелика и составляет 20—30 кДж/моль. Повышение температуры ведет к увеличению подвижности молекул и способствует десорбции.

При *хемосорбции* молекулы адсорбата и адсорбента образуют поверхностные химические соединения, так что ее можно рассматривать как химическую реакцию на поверхности. Образование поверхностного соединения связано с преодолением активационного барьера, поэтому хемосорбцию также называют активированной сорбцией. Теплота хемосорбции может составлять десятки кДж/моль. Важно, что скорость хемосорбции как химической реакции увеличивается с ростом температуры. Хемосорбция, как правило, необратима. Хемосорбция избирательна, т.е. зависит от химического сродства адсорбируемого вещества к поверхности твердого тела. Типичным примером химической адсорбции может быть образование оксидной пленки на поверхности металлов.

Часто адсорбция обусловлена как физическими, так и химическими силами, поэтому не существует четкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией.

Резюме

Хемосорбция сопровождается образованием поверхностных химических соединений, она необратима. Физическая адсорбция не сопровождается существенными изменениями молекул адсорбата, она обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия адсорбент — адсорбат.

7.1.3. Изотерма адсорбции

Для данной пары веществ адсорбент — адсорбат адсорбция определяется двумя параметрами состояния — концентрацией C (давлением паров P) адсорбтива и температурой T . Эти параметры связаны функциональной зависимостью (термическим уравнением обратимой адсорбции): $f(a, C, T) = 0$.

В конкретных случаях рассматривают адсорбционное равновесие при условии, что один из параметров постоянен, и описывают изотерму ($T = \text{const}$), изобару ($P = \text{const}$) или изостеру ($a = \text{const}$) адсорбции.

На рис. 7.2 приведены графические изображения изотермы, изобары и изостеры адсорбции.

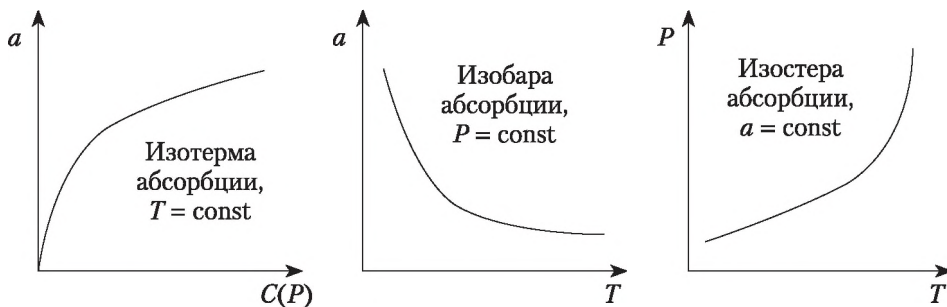


Рис. 7.2. Основные виды кривых адсорбционного равновесия

Наиболее часто рассматривают изотермы адсорбции, которые можно получить экспериментально, измеряя величину адсорбции в зависимости от концентрации адсорбтива: $a = f(C)$. Способ измерения величины адсорбции зависит от особенностей изучаемой системы.

►► Некоторые экспериментальные методы определения адсорбции описаны в подпараграфах 7.3.1 и 7.4.1.

С повышением температуры величина физической адсорбции уменьшается. Изобары и изостеры адсорбции обычно рассчитывают по изотермам, измеренным при разных температурах, хотя возможно и прямое их измерение. Анализ изобар позволяет судить о характере взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, а изостеры используют для нахождения теплоты адсорбции.

◄◄ О характере взаимодействия адсорбент — адсорбат см. в подпараграфе 7.1.2.

►► О теплоте адсорбции см. в подпараграфе 7.1.4.

При изучении адсорбции из газовой фазы концентрацию адсорбтива обычно задают через давление: $a = f(P)$, при этом давление часто выражают в нормированном виде — как P/P_S , где P_S — давление насыщенных паров адсорбтива при данной температуре: $a = f(P/P_S)$. От способа выражения концентрации адсорбтива будет зависеть и одна из координат (абсцисса) изотермы: C , P или P/P_S .

Формы изотерм адсорбции разнообразны. С. Брунауэр проанализировал многочисленные реальные изотермы адсорбции и предложил их классификацию. Согласно этой классификации можно выделить пять основных типов изотерм адсорбции, изображенных на рис. 7.3.

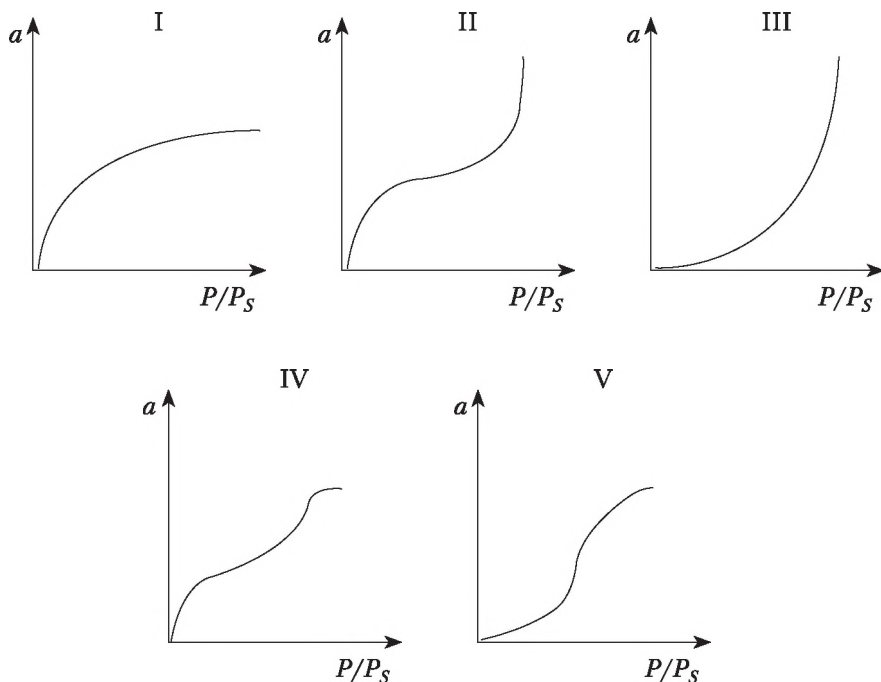


Рис. 7.3. Пять основных типов (I–V) изотерм адсорбции (классификация по Брунауэру). Концентрация адсорбтива выражена через относительное давление его пара P/P_s

Изотерма типа I отражает мономолекулярную адсорбцию, ограниченную образованием одного слоя молекул адсорбата.

Изотермы типов II–IV обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, т.е. с полимолекулярной адсорбцией. Различия между этими изотермами обусловлены различным соотношением энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент и адсорбат – адсорбат.

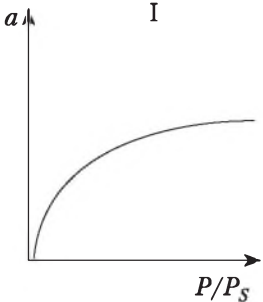
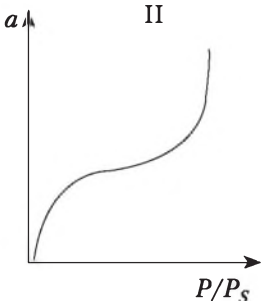
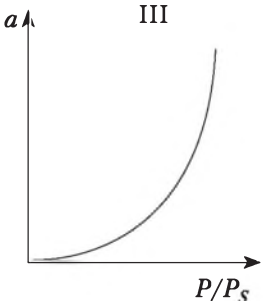
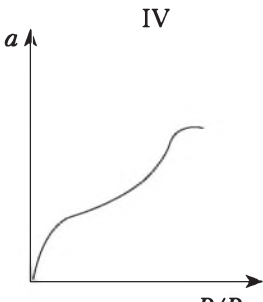
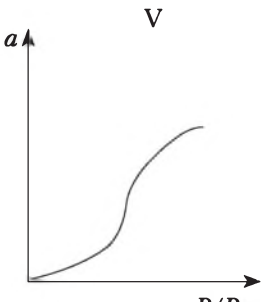
Изотермы типов II и IV характерны для систем с высокой энергией взаимодействия адсорбент – адсорбат, а изотермы типов III и V ассоциируются с более интенсивным взаимодействием адсорбат – адсорбат.

Изотермы типов II и III отличаются от изотерм типов IV и V тем, что в первых двух адсорбция возрастает бесконечно при приближении давления пара к давлению насыщения, тогда как в случаях IV и V имеет место конечная адсорбция при давлении насыщения.

Изотермы типов II и III обычно характерны для адсорбции на непористых адсорбентах, а типов IV и V – на пористых твердых телах.

Сравним изотермы адсорбции различных типов по форме начальных и конечных участков и интенсивности адсорбционных взаимодействий (табл. 7.1).

Сравнение изотерм адсорбции

 <p style="text-align: center;">I</p>	<p>I — мономолекулярная адсорбция; II, III, IV, V — полимолекулярная адсорбция</p>	
 <p style="text-align: center;">II</p>	 <p style="text-align: center;">III</p>	<p>II и III — при приближении к давлению насыщения — бесконечная адсорбция, характерная для непористых адсорбентов</p>
 <p style="text-align: center;">IV</p>	 <p style="text-align: center;">V</p>	<p>IV и V — при приближении к давлению насыщения — ограниченная (конечная) адсорбция, характерная для пористых адсорбентов</p>
<p>II, IV — высокая энергия взаимодействия адсорбент — адсорбат</p>	<p>III, V — высокая энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат</p>	

Резюме

Изотерма адсорбции — зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбтива при постоянной температуре. Разные формы изотерм отражают разную интенсивность адсорбционных взаимодействий между поверхностью и адсорбируемым веществом.

7.1.4. Теплота адсорбции

В изобарно-изотермических условиях теплота адсорбции равна убыли энтальпии: $Q_{\text{адс}} = -\Delta H_{\text{адс}}$. Адсорбция как самопроизвольный процесс

сопровождается уменьшением поверхностной энергии ($\Delta G < 0$). При этом энтропия снижается ($\Delta S < 0$), так как уменьшается подвижность молекул адсорбируемого вещества. Из уравнения

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T\Delta S_{\text{адс}}$$

следует, что $\Delta H_{\text{адс}}$ должно быть также отрицательной величиной, а теплота $Q_{\text{адс}}$ — положительной: адсорбция — экзотермический процесс.

Рассматривают интегральную и дифференциальные теплоты адсорбции. *Интегральная теплота адсорбции* — количество теплоты, выделившейся при адсорбции, отнесенное к единице массы адсорбента [Дж/кг]. *Дифференциальная теплота адсорбции* — количество теплоты, выделившейся при адсорбции, отнесенное к количеству вещества адсорбата [Дж/моль].

Теплоту адсорбции можно определить калориметрическим методом, который заключается в прямом измерении количества выделяющейся теплоты, однако теплота адсорбции существенно зависит от заполнения поверхности, поэтому для ее определения используют условие $a = \text{const}$, т.е. изостеру адсорбции.

◀◀ Об изостерах адсорбции см. в подпараграфе 7.1.3.

Дифференциальную теплоту адсорбции определяют из уравнения

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_a = - \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2},$$

или в интегральной форме

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Линеаризация изостеры в координатах « $\ln P - 1/T$ » позволяет вычислить $\Delta H_{\text{адс}}$ из тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс.

Резюме

Адсорбция — экзотермический процесс. Теплота адсорбции как мера интенсивности адсорбционных взаимодействий зависит от степени заполнения поверхности.

7.2. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса

Важнейшим в учении о поверхностных явлениях является уравнение, выведенное Д. У. Гиббсом, разработавшим основы термодинамики адсорбции.

Исторический экскурс

Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903) — американский физикохимик и математик. Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, правило фаз Гиббса, уравнения Гиббса — Гельмгольца и Гиббса — Дюгема и др.

Адсорбция — самопроизвольный энергетически выгодный процесс, его протекание сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($dG < 0$); при достижении условия $dG = 0$ устанавливается равновесие между процессами адсорбции и десорбции (адсорбционно-десорбционное равновесие).

Причиной адсорбции является избыток поверхностной энергии адсорбента $G = \sigma S$, т.е. некомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, что вызывает притяжение молекул адсорбтива из смежной фазы. В результате на поверхности адсорбента оказывается избыточное по сравнению с объемом фазы количество адсорбата, т.е. изменяется химический состав поверхности.

◀◀ О поверхностной энергии см. в подпараграфе 1.5.4.

При адсорбции происходит уменьшение *поверхностной энергии* адсорбента за счет изменения химического состава поверхности, что можно выразить с помощью уравнения

$$Sd\sigma = -nd\mu,$$

где S — площадь поверхности адсорбента; σ — удельная поверхностная энергия; μ и $n = (n_s - n_v)$ — химический потенциал и избыток количества вещества (моль) адсорбата на поверхности по сравнению с объемом. Учитывая, что отношение избытка вещества на поверхности к площади границы раздела фаз есть величина избыточной (гиббсовой) адсорбции $\Gamma = \frac{n_s - n_v}{S}$, получим *фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса* в общем виде:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu.$$

◀◀ Величина избыточной адсорбции определена в подпараграфе 7.1.1.

Изменение химического потенциала адсорбируемого вещества связано с изменением концентрации адсорбтива:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^0 + RT \ln C; \\ d\mu &= RT d \ln C = RT \frac{dC}{C},\end{aligned}$$

где μ^0 — стандартный химический потенциал; C — концентрация (активность) адсорбтива. Заменив $d\mu$ в фундаментальном уравнении Гиббса, получим выражение для величины адсорбции:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}.$$

Полученное уравнение представляет собой наиболее употребляемую форму зависимости величины адсорбции от концентрации растворенного вещества при его адсорбции из растворов и широко используется для экспериментального определения величины Γ на границе раздела «жидкость — газ (воздух)».

▶▶ Использование этого уравнения для определения величины адсорбции описано в параграфе 7.3.

Резюме

При адсорбции снижение поверхностной энергии происходит за счет изменения химического состава поверхности. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса является основным в учении о поверхностных явлениях.

7.3. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела «жидкость — газ»

7.3.1. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

Способность вещества при адсорбции на поверхности жидкости снижать ее поверхностное натяжение называют *поверхностной активностью*. Она определяется знаком и величиной отношения $-\frac{d\sigma}{dC}$, которое входит в фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса. Значение этой производной непостоянно и зависит от концентрации растворенного вещества C . Обычно сравнивают поверхностную активность $-\frac{d\sigma}{dC}$ при концентрации, стремящейся к нулю ($C \rightarrow 0$).

Поверхностная активность $-\frac{d\sigma}{dC}$ обозначается символом G (в честь Дж. Гиббса), единица измерения $\left[\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} \right]$ (гиббс). Поверхностную активность можно определить как тангенс угла наклона касательной к изотерме поверхностного натяжения или с помощью решения одного из уравнений (уравнения Ленгмюра, Шишковского и Фрумкина), которые являются частными случаями уравнения Гиббса и включают эмпирические постоянные.

◄◄ Фундаментальное уравнение Гиббса обсуждалось в параграфе 7.2.

Согласно фундаментальному уравнению Гиббса адсорбция положительна ($\Gamma > 0$), если положительна величина поверхностной активности ($-\frac{d\sigma}{dC} > 0$), т.е. если с ростом концентрации поверхностное натяжение уменьшается.

Поверхностная активность — важнейшая характеристика *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*.

►► О поверхностно-активных веществах см. дополнительно в подпараграфах 7.3.2 и 7.3.3 и параграфе 9.5.

ПАВ — это вещества, для которых поверхностная активность положительна ($-\frac{d\sigma}{dC} > 0$) и которые самопроизвольно адсорбируются на границе раздела жидкости с воздухом ($\Gamma > 0$), снижая ее поверхностное натяжение. Адсорбция ПАВ на границе раздела «раствор вещества — газ» («водный

раствор ПАВ — воздух») заключается в самопроизвольном переходе значительной части растворенного в жидкости ПАВ на межфазную поверхность, т.е. протекает процесс, в котором концентрация в системе не выравнивается, а становится различной. В результате адсорбции концентрация вещества на поверхности жидкости превышает его концентрацию в объеме.

Зависимость σ от концентрации называют изотермой поверхностного натяжения. Изотерма поверхностного натяжения и изотерма адсорбции ПАВ показаны линиями 1 на рис. 7.4 и 7.5 соответственно.

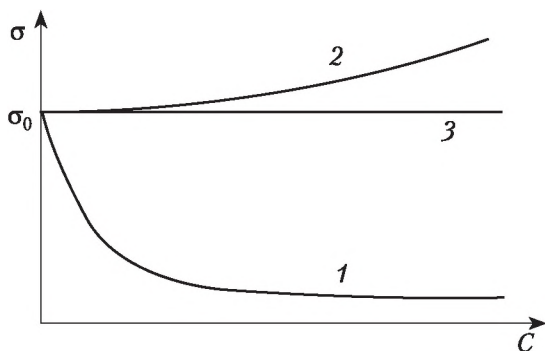


Рис. 7.4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора (изотерма поверхностного натяжения):

1 — ПАВ; 2 — ПИАВ; 3 — вещества, не влияющие на поверхностное натяжение

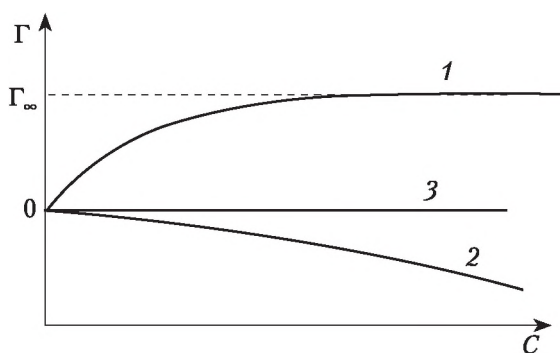


Рис. 7.5. Изотермы адсорбции:

1 — ПАВ; 2 — ПИАВ; 3 — вещества, не влияющие на поверхностное натяжение

Как можно видеть на этих рисунках, при повышении концентрации ПАВ поверхностное натяжение сначала круто падает, а значение адсорбции резко возрастает. Быстрые изменения связаны с тем, что вначале вся поверхность жидкости свободна и небольшие количества ПАВ, попадающие в раствор, почти целиком уходят на поверхность. Затем следует участок, отвечающий средним концентрациям поверхностно-активного вещества. В этих условиях значительная часть поверхности уже занята молекулами ПАВ, что снижает дальнейшую его адсорбцию на границе раздела.

Наконец, большим концентрациям на изотерме отвечает почти горизонтальный участок, показывающий, что поверхностное натяжение практически не зависит от концентрации. Поверхность жидкости полностью закрыта молекулами ПАВ, образующими сплошной *мономолекулярный слой*, поверхностное натяжение раствора стремится к поверхностному натяжению ПАВ. Достигается значение *предельной адсорбции* Γ_{∞} (см. рис. 7.5, линия 1), которое соответствует образованию на поверхности плотно упакованного монослоя ПАВ.

►► Строение монослоя ПАВ обсуждается в подпараграфе 7.3.4.

►► Способ определения значения Γ_{∞} , отвечающего образованию монослоя ПАВ, описан в подпараграфе 7.4.2.

Условие $-\frac{d\sigma}{dC} < 0$ и $\Gamma < 0$ соответствует *поверхностно-инактивным веществам* (ПИАВ) — линии 2 на рис. 7.4 и 7.5. К поверхностно-инактивным веществам относятся некоторые водные растворы электролитов (кислот, щелочей и солей), диссоциирующих на ионы, более полярные по сравнению с молекулами воды. С увеличением концентрации поверхностно-инактивных веществ поверхностное натяжение раствора возрастает незначительно. Увеличение σ растворов ПИАВ происходит менее резко, чем снижение в случае растворов ПАВ (сравним кривые 1 и 2 на рис. 7.4 и 7.5).

В соответствии с фундаментальным уравнением адсорбции $\Gamma < 0$ (отрицательное значение адсорбции) для поверхностно-инактивных веществ означает, что растворенного вещества в объеме находится больше, чем в адсорбционном поверхностном слое. Этот процесс можно рассматривать как десорбцию вещества из поверхностного слоя в объем. Концентрация ПИАВ на поверхности будет мала, поэтому поверхностное натяжение разбавленных растворов инактивных веществ незначительно отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя.

Вещества, для которых $-\frac{d\sigma}{dC} = 0$ и $\Gamma = 0$ (на рис. 7.4 и 7.5 им соответствуют линии 3), *не влияют на поверхностное натяжение* и называются *поверхностно-неактивными*; их концентрация в объеме раствора и на поверхности одинакова. Такие вещества обладают поверхностным натяжением, близким к поверхностному натяжению растворителя σ_0 . Примерами веществ, малоактивных в отношении воды, могут служить глюкоза и фруктоза.

Резюме

Поверхностная активность — способность вещества при адсорбции на границе раздела «жидкость — газ» снижать поверхностное натяжение. Вещества, которые самопроизвольно адсорбируются на границе раздела жидкости с воздухом, снижая ее поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ), а вещества, повышающие поверхностное натяжение, — поверхностно-инактивными.

7.3.2. Строение адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ

Молекулы ПАВ, как правило, имеют дифильное строение. Длинная часть молекулы представляет собой неполярный и гидрофобный углеводородный радикал. Другая часть молекулы ПАВ содержит гидрофильную полярную группу.

►► О поверхностно-активных веществах подробнее см. в параграфе 9.3.

Кроме карбоксильной группы, гидрофильную часть молекул ПАВ могут составлять другие группы, обладающие значительным дипольным моментом и сродством к воде: $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CNS}$, $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}$ и др. Схематически молекулу ПАВ изображают в виде кружка (гидрофильная полярная группа) и черточки (гидрофобная неполярная группа).

Вследствие дифильного строения молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз «полярная жидкость — воздух» («вода — воздух»), ориентируясь гидрофильной частью к полярной фазе (воде), а неполярная гидрофобная часть выталкивается в неполярную фазу (воздух) (рис. 7.6). При адсорбции на неполярной фазе (углеводороды, неполярные твердые тела) ориентация молекул ПАВ меняется.

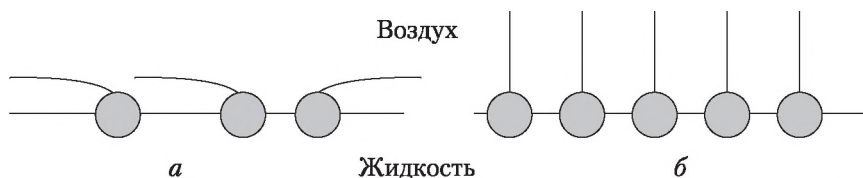


Рис. 7.6. Заполнение поверхности полярной жидкости молекулами ПАВ:
а — при малых заполнениях; б — при более плотной упаковке

При малых заполнениях поверхности радикал не погружается в объем жидкости, поскольку притяжение полярных молекул растворителя друг к другу больше, чем к неполярному радикалу дифильного адсорбата. Однако нет и сколько-либо значимых сил отталкивания между ними, в результате радикал может «лежать» на поверхности растворителя (рис. 7.6, а). При увеличении адсорбции усиливается конкуренция гидрофильных групп за место на границе раздела фаз, неполярные радикалы вытесняются с поверхности, ориентируясь вертикально (рис. 7.6, б), упаковка слоя становится более плотной.

Вопросы практики

В результате теплового движения молекулы ПАВ перемещаются по поверхности независимо друг от друга. Поскольку это перемещение возможно только в двух измерениях, такую систему часто называют двумерным газом. Подобно молекулам обычного газа молекулы ПАВ стремятся равномерно распределиться по всей поверхности пленки, создавая давление расширения (поверхностное давление π). Измерение зависимости π от площади пленки — один из основных методов исследования поверхностных монослоев. Используя подвижные барьеры, можно управлять структурой образующейся пленки, сжимая молекулы ПАВ на поверхности воды (пленки Ленгмюра — Блоджетт).

Пленку можно перенести на твердую подложку. В настоящее время данная технология активно используется в производстве электронных приборов.

В предельно насыщенном адсорбционном слое поверхность воды покрыта «частоколом» из вертикально ориентированных молекул ПАВ, значение σ приближается к значению, характерному для чистого ПАВ, и далее снижаться не может. При определенной концентрации раствора ПАВ на поверхности образуется монослой, т.е. один слой плотно упакованных адсорбированных молекул (рис. 7.7).

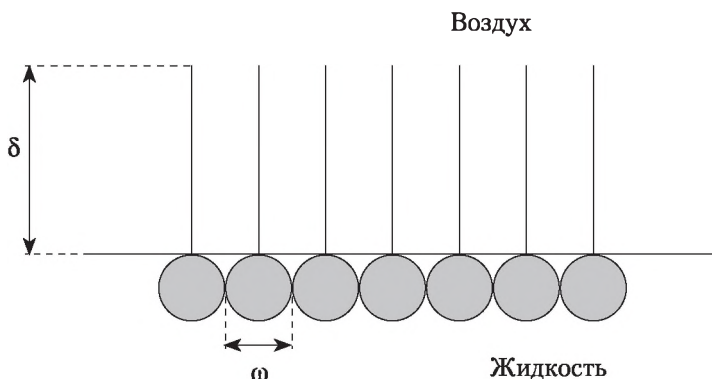


Рис. 7.7. Адсорбционный монослой ПАВ на границе раздела «жидкость — воздух»

Параметры моно слоя: ω — площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, и δ — толщина моно слоя. Из-за вертикальной ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое величина предельной адсорбции Γ_{∞} не зависит от длины радикала и определяется только поперечными размерами молекулы (ω), которые неизменны в гомологическом ряду.

Длина углеводородного радикала определяет толщину слоя и сильно сказывается на поверхностной активности вещества.

◀◀ О поверхностной активности см. в подпараграфе 7.3.1.

Поверхностная активность водных растворов предельных жирных кислот увеличивается в гомологическом ряду в 3,2 раза при удлинении углеводородного радикала на одну CH_2 -группу. Эта зависимость, получившая название *правила Дюкло — Траубе*, объясняется тем, что с удлинением цепи уменьшается растворимость и тем самым увеличивается стремление молекул перейти из объема на поверхность.

Резюме

При предельном значении адсорбции поверхность жидкости покрыта мономолекулярным слоем ПАВ. Параметры моно слоя: ω — площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, определяемая поперечными размерами гидрофильной части, и δ — толщина моно слоя, определяемая длиной углеводородного радикала.

7.3.3. Вычисление параметров адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ

В соответствии со строением адсорбционного слоя ПАВ параметры слоя соответствуют размерам молекул ПАВ.

◄◄ Строение адсорбционного слоя ПАВ рассмотрено в подпараграфе 7.3.2.

Насыщенный адсорбционный слой формируется при предельном значении адсорбции Γ_{∞} . По значению предельной адсорбции в начале XX в. американскому ученому И. Ленгмюру удалось определить размеры молекул.

►► О Ленгмюре и его теории мономолекулярной адсорбции см. в подпараграфе 7.4.2.

По мере развития науки размеры молекул стали определять другими методами, результаты которых подтвердили достоверность полученных ранее данных.

Исторический экскурс

В 1909 г., когда Ленгмюр начал наблюдать за поведением веществ на поверхности жидкости, существование молекул не было общепринятым фактом. Наблюдая за пленками обыкновенного смазочного масла, плававшими в тазу с водой, Ленгмюр впервые высказал идею о том, что такая пленка будет распространяться по поверхности жидкости, пока не достигнет толщины в одну молекулу. Сила сцепления молекул не позволит пленке растекаться дальше этого предела.

Ленгмюр рассуждал следующим образом: «Молекула... может принимать различные формы, в которых атомы углерода всегда расположены в одну линию. Поэтому, когда вы сжимаете пленку... цепи приобретают вертикальное положение. Тогда молекулы займут минимальную площадь... Измерение этой площади дает возможность высчитать их поперечное сечение. Объем, поделенный на площадь, равен толщине, так что можно высчитать толщину». Однако толщина пленки в этом случае равна длине одной молекулы. «Общая площадь, поделенная на количество молекул, равна площади, занимаемой каждой молекулой»¹.

Подобные измерения, начатые в 1917 г., позволили Ленгмюру точно определить размеры многих молекул.

Следуя логике рассуждений Ленгмюра, по значению Γ_{∞} можно вычислить площадь ω , занимаемую одной молекулой ПАВ в монослое: произведение

$$\Gamma_{\infty} N_A [(\text{моль}/\text{м}^2) \cdot (\text{молекул}/\text{моль})] = (\text{молекул}/\text{м}^2),$$

где N_A — число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ [молекул/моль] соответствует числу молекул, приходящихся на 1 м^2 поверхности адсорбента. Обратная величина равна площади, занимаемой одной молекулой адсорбата:

$$\omega = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \left[\frac{1}{(\text{моль}/\text{м}^2) \cdot (\text{молекул}/\text{моль})} \right] = [\text{м}^2/\text{молекулу}].$$

Толщину адсорбционного слоя δ , которая будет соответствовать длине молекул (вследствие вертикальной ориентации молекул в мономолеку-

¹ Уилсон М. Американские ученые и изобретатели. М.: Знание, 1975. С. 127–128.

лярном слое), можно вычислить, зная плотность растворенного вещества ρ и его молекулярную массу M :

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} \left[\frac{[\text{моль/м}^2] \cdot [\text{кг/моль}]}{[\text{кг/м}^3]} \right] = [\text{м}].$$

Пример 7.2. При изучении адсорбции изоамилового спирта получено значение $\Gamma_{\infty} = 7,79 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Плотность изоамилового спирта — 812 кг/м³, $M = 88$ г/моль = $88 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Параметры монослоя:

$$\omega = \frac{1}{7,79 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 21,3 \cdot 10^{-20} \text{ (м}^2/\text{молекулу)};$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} = \frac{7,79 \cdot 10^{-6} \cdot 88 \cdot 10^{-3}}{812} = 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ (м)} = 0,85 \text{ (нм)}.$$

Площадь, занимаемая гидрофильной частью молекул ПАВ, не зависит от длины углеводородного радикала, т.е. гидрофобной части молекулы. Так, например, гидрофильная часть алифатических спиртов определяется гидроксильной группой —ОН, и их предельная адсорбция (выраженная в моль/м²) будет одинакова для всего ряда. Площадь ω , занимаемая молекулой в адсорбционном слое, для всех спиртов будет также одинакова и равна 0,213 нм², или $21,3 \cdot 10^{-20}$ м². Для всех жирных кислот (например, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой, гептановой), несмотря на различие углеводородной части, площадь поперечного сечения молекул в адсорбционном насыщенном слое составляет $20,5 \cdot 10^{-20}$ м², а для сложных эфиров — $22 \cdot 10^{-20}$ м².

Интерактивный компонент

Используя представления о строении поверхностного слоя, оценить площадь масляного пятна при растекании нефти по поверхности воды.

Максимально большое пятно образуется при условии, что вся нефть растечется в виде мономолекулярного слоя. Нефть, из которой в дальнейшем получают керосин, имеет состав $\text{C}_9\text{H}_{20}-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, т.е. молекулярную массу 128—370 (среднее значение 250 г/моль = 0,25 кг/моль). Если одна молекула занимает площадь $20 \cdot 10^{-20}$ м², то разлив 2,5 кг нефти (10 моль) образует пятно площадью

$$S = \omega N_A n = 20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулу} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} \cdot 10 \text{ моль} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ (м}^2\text{)} = 1,2 \text{ (км}^2\text{)}.$$

В действительности из-за естественного и искусственного ограничений растекания пленка нефти на воде оказывается в несколько раз толще, а следовательно, несколько меньше по площади. Кроме того, нефть частично растворяется в воде, окисляется и образует водонефтяную эмульсию, которую и собирают при ликвидации экологических катастроф.

Резюме

Значение предельной адсорбции Γ_{∞} соответствует образованию на поверхности мономолекулярного слоя ПАВ. По значению Γ_{∞} можно вычислить площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ, и толщину предельного адсорбционного слоя.

7.4. Адсорбция на твердой поверхности

7.4.1. Особенности адсорбции на поверхности твердого тела

Одна из особенностей рассматриваемого вида адсорбции состоит в том, что твердый адсорбент часто имеет не плоскую и гладкую, а геометрически сложную поверхность. Адсорбент может иметь пористую структуру или представлять собой множество частиц различной формы, содержать шероховатости и микротрещины на поверхности. Часто поверхность твердого адсорбента трудно измерить. Потому в таких случаях адсорбцию относят не к единице площади, а к легко определяемой взвешиванием единице массы, используя для описания величину *удельной адсорбции*.

◀ Способы количественного выражения адсорбции обсуждались в подпараграфе 7.1.1.

При *адсорбции газов и паров* на твердом адсорбенте существует два основных пути нахождения величины адсорбции: а) по уменьшению концентрации газа или пара — измеряя его давление (при $V = \text{const}$) или объем (при $P = \text{const}$); б) по увеличению массы адсорбента. Эти традиционные методы остаются основным средством адсорбционных измерений, постоянно технически совершенствуясь, — так, чувствительность современных адсорбционных весов достигает 10^{-6} г.

Вопросы практики

Измерения адсорбции осуществляют как статическими методами, когда перенос адсорбтива на поверхность адсорбента обусловлен преимущественно диффузией, так и динамическими, когда поток газа принудительно перемещается относительно адсорбента в установках проточного типа.

При изучении адсорбции из *жидких растворов* на поверхности в качестве адсорбтива обычно рассматривают *растворенное вещество*, однако в ряде случаев происходит и адсорбция *растворителя*. Выделяют молекулярную, ионную и ионообменную адсорбцию.

При *молекулярной адсорбции* растворенные вещества адсорбируются на поверхности в виде молекул. Молекулярная адсорбция характерна для растворов неэлектролитов или слабых электролитов. К ее разновидностям относится адсорбция ПАВ.

◀ Адсорбция ПАВ рассматривалась в параграфе 7.3.

Молекулярная адсорбция зависит от соотношения интенсивности взаимодействий растворенное вещество — растворитель, растворенное вещество — адсорбент, растворитель — адсорбент. Для молекулярной адсорбции известно *правило выравнивания полярностей* (П. А. Ребиндер): процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. Так, неполярный адсорбент (активированный уголь) хорошо адсорбирует более полярные, чем он сам, вещества (карбоновые кислоты) из полярного растворителя (вода). При этом молекулы адсорбтива ориентируются неполярными углеводо-

родными радикалами к адсорбенту, а полярными группами — в сторону полярного растворителя.

В случае молекулярной адсорбции величину адсорбции a можно оценить по изменению концентрации раствора до и после адсорбции:

$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m},$$

где C_0 — концентрация раствора до контакта с адсорбентом; C — концентрация раствора после адсорбции; V — объем раствора, из которого происходила адсорбция; m — масса адсорбента.

Пример 7.3. К 50 мл 0,1 М раствора кислоты добавили 2 г активированного угля, через некоторое время концентрация кислоты уменьшилась до 0,08 М. Величина адсорбции кислоты на угле составит

$$a = \frac{(0,1 - 0,08) \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/г)}.$$

Измерение адсорбции может быть основано на определении параметров, связанных с адсорбцией определенными зависимостями, например по электропроводности, pH, оптической плотности и другим измерениям.

Ионная адсорбция — адсорбция ионов на твердой поверхности — характерна для растворов электролитов на адсорбентах со склонными к ионизации функциональными группами. Адсорбция ионов определяется не только адсорбционными, но и электростатическими взаимодействиями. Как правило, ионы адсорбируются избирательно (преимущественно анионы или катионы), на адсорбцию ионов влияют величина их заряда и размер. Адсорбируемость ионов возрастает в лиотропных рядах (от Li^+ к Cs^+ , от Mg^{2+} к Ba^{2+}).

◀◀ О лиотропных рядах говорилось в подпараграфе 4.3.3.

В результате преимущественной адсорбции ионов одного знака поверхность приобретает электрический заряд, который компенсируется притяжением противоположно заряженных ионов из раствора с образованием ДЭС.

◀◀ О двойном электрическом слое (ДЭС) см. в параграфе 4.4.

Ионообменная адсорбция — это процесс эквивалентного обмена ионов из раствора электролита и ионов поверхности адсорбента (ионита) в раствор. По знаку обмениваемых ионов различают катиониты и аниониты.

Резюме

Особенностью адсорбции на твердом адсорбенте является сложная геометрия поверхности. Для количественного описания адсорбции на твердых адсорбентах часто используют величину удельной адсорбции. В зависимости от природы адсорбента и адсорбтива различают молекулярную, ионную и ионообменную адсорбцию.

7.4.2. Математическое описание изотермы адсорбции.

Теория и уравнение Ленгмюра

Известно, что величина адсорбции зависит от концентрации адсорбтива (концентрации раствора или давления газа). Экспериментально опреде-

ленная зависимость a от C (P) — изотерма адсорбции — может иметь разнообразные формы.

◀◀ Различные формы изотерм адсорбции приведены в подпараграфе 7.1.3.

Предпринимались неоднократные попытки математического описания изотермы адсорбции, т.е. нахождения зависимости между величинами a и C при постоянной температуре. Однако до настоящего времени уравнения, которое полностью описывало бы любую из изотерм, не существует.

В области очень малых концентраций зависимость a от C описывается эмпирическим *уравнением Генри*: $a = kC$ (для адсорбции из раствора) или $a = kP$ (для адсорбции из газовой фазы), где k — коэффициент Генри — является мерой интенсивности адсорбции. Это уравнение является уравнением прямой, однако по мере увеличения концентрации реальная изотерма отклоняется от линейной зависимости (рис. 7.8).

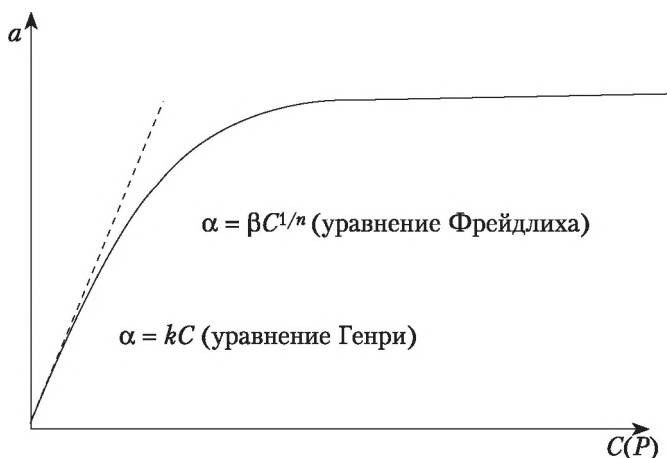


Рис. 7.8. Соответствие эмпирических уравнений начальным участкам изотермы адсорбции

Для описания следующего участка изотермы при увеличении концентрации, т.е. при отклонении от прямой, справедливо *уравнение Фрейндлиха*: $a = \beta C^{1/n}$ (для адсорбции из раствора) или $a = \beta P^{1/n}$ (для адсорбции из газовой фазы).

В этом уравнении a — удельная адсорбция, а коэффициенты β и n характерны для каждой системы «адсорбент — адсорбат», причем показатель степени $1/n$ — всегда правильная дробь (от 0 до 1). При малых концентрациях оно переходит в уравнение Генри, а при возрастании концентрации перестает выполняться, давая завышенные значения величины адсорбции.

Оба эти эмпирических уравнения (Генри и Фрейндлиха) описывают самые начальные участки изотермы.

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено И. Ленгмюром в 1914 г. Несмотря на ряд допущений и ограничений, это уравнение до сих пор не потеряло своего значения и продолжает широко использоваться.

Исторический экскурс

Ирвинг Ленгмюр (1881—1957) — американский химик. Теория мономолекулярной адсорбции создана им на основе работы по усовершенствованию лампочки накаливания. Ленгмюр обнаружил что если покрыть вольфрамовую нить лампочки слоем оксидная толщиной всего в одну молекулу, то свойства лампочки как товарного продукта улучшаются, поскольку меняется способность поверхности к испусканию электронов. Исследование поверхностей и тонких покрытий, их химического поведения и взаимного влияния позволило Ленгмюру количественно описать изотерму адсорбции.

Кроме адсорбции на твердых адсорбентах, Ленгмюр описал монослой на поверхности жидкости.

В 1932 г. Ленгмюру была присуждена Нобелевская премия по химии «За открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

Кроме исследований адсорбции Ленгмюр внес большой вклад в развитие теории химической валентности.

Теория Ленгмюра основана на следующих основных положениях (рис. 7.9):

- адсорбция происходит на адсорбционных центрах, которые могут иметь различную природу (локализованная адсорбция);
- при адсорбции соблюдается строгое условие — на одном центре адсорбируется одна молекула, на поверхности может образоваться только один адсорбционный слой (мономолекулярная адсорбция);
- адсорбционные центры энергетически однородны;
- адсорбционные центры независимы (силами взаимодействия адсорбированных молекул между собой можно пренебречь);
- адсорбция носит динамический характер. В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции.

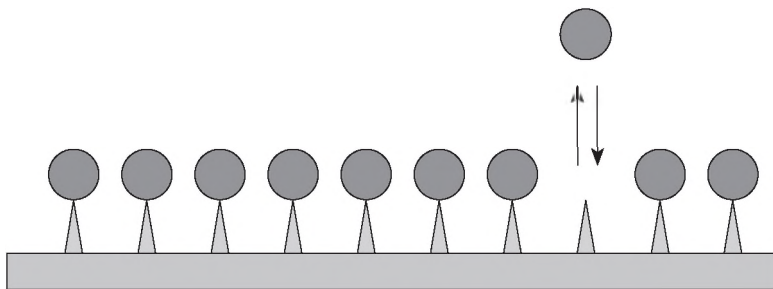


Рис. 7.9. Модель мономолекулярного слоя по Ленгмюру

На основе этих положений Ленгмюром получено уравнение изотермы адсорбции.

Представим адсорбцию как уравнение химической реакции (рис. 7.10).

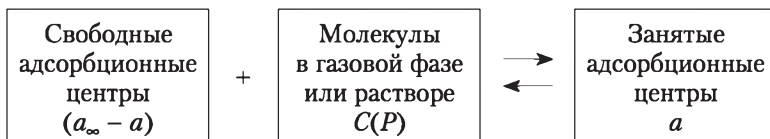


Рис. 7.10. Схематическое изображение процесса адсорбции как реакции между поверхностными центрами и молекулами адсорбтива

Обозначим общую концентрацию адсорбционных центров a_∞ , концентрацию занятых центров (адсорбция) a , тогда число свободных центров равно $a_\infty - a$.

Скорость прямой реакции (адсорбции):

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} (a_\infty - a)C.$$

Скорость обратной реакции (десорбции):

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} a.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны:

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}; k_{\text{адс}} (a_\infty - a)C = k_{\text{дес}} a.$$

Обозначив константу равновесия адсорбции-десорбции через $b = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}$, проведем преобразования:

$$b(a_\infty - a)C = a; bCa_\infty - bCa = a; bCa_\infty = a + bCa$$

и выразим величину адсорбции следующим образом:

$$a = a_\infty \frac{bC}{1 + bC} \text{ (для адсорбции из раствора)}$$

или

$$a = a_\infty \frac{bP}{1 + bP} \text{ (для адсорбции из газовой фазы).}$$

Полученное уравнение Ленгмюра содержит два параметра, характеризующих адсорбцию для данной пары адсорбент — адсорбат:

- b — константу адсорбционно-десорбционного равновесия (она связана со стандартным изменением энергии Гиббса соотношением $b = e^{-\frac{\Delta C}{RT}}$);
- a_∞ — предельную (бесконечную) адсорбцию, или, как ее часто называют, емкость монослоя, так как при заполнении всех адсорбционных центров вся поверхность адсорбента будет покрыта монослоем адсорбата — слоем толщиной в одну молекулу.

В ряде случаев, например при описании кинетики химических реакций на поверхности, уравнение Ленгмюра записывают через степень заполнения поверхности $\Theta = \frac{a}{a_\infty}$:

$$\Theta = \frac{bC}{1 + bC} \text{ или } \Theta = \frac{bP}{1 + bP}.$$

Величина Θ соответствует числу образовавшихся мономолекулярных слоев на поверхности адсорбента. Для адсорбции, ограниченной образованием одного монослоя, $\Theta \leq 1$.

Уравнение Ленгмюра является *уравнением мономолекулярной адсорбции* и полностью описывает изотерму адсорбции на твердом адсорбенте I типа и изотерму адсорбции на границе «жидкость — газ».

Для определения числовых значений параметров b и a_∞ (или Γ_∞) используют одну из *линейных форм уравнения Ленгмюра* (рис. 7.11), которые легко получить преобразованием основного уравнения.

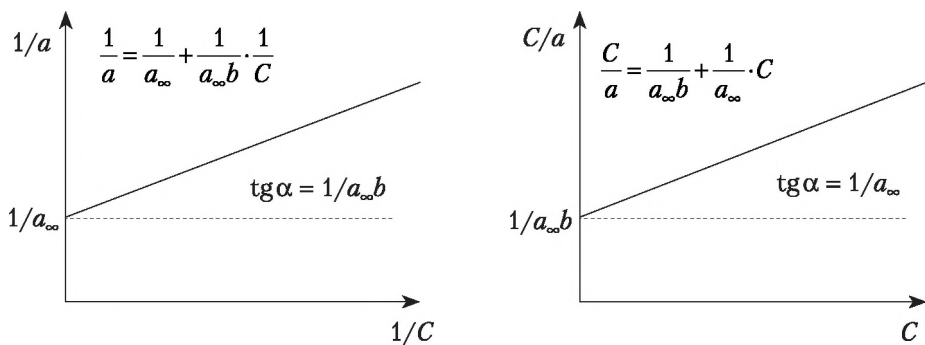


Рис. 7.11. Изотерма адсорбции в линейных координатах уравнения Ленгмюра

Величину предельной адсорбции a_∞ (или Γ_∞) легко вычислить из отрезка, отсекаемого на оси ординат, или тангенса угла наклона графика к оси абсцисс (в зависимости от используемой линейной формы уравнения Ленгмюра).

Для ситуации молекулярной адсорбции из раствора на твердом адсорбенте из величины a_∞ может быть рассчитана величина *удельной поверхности* $S_{\text{уд}}$.

◀ Удельная поверхность обсуждалась в подпараграфе 1.5.3.

Для расчета необходимо знать площадь ω , занимаемую одной молекулой в мономолекулярном слое [$\text{м}^2/\text{молекулу}$]. Величину ω можно найти в специальной научной литературе. Величина удельной поверхности равна

$$S_{\text{уд}} = a_\infty N_A \omega.$$

Размерность величины удельной поверхности в соответствии с приведенным уравнением в СИ определяется как

$$[\text{м}^2/\text{кг}] = [\text{моль}/\text{кг}] \cdot [\text{молекул}/\text{моль}] \cdot [\text{м}^2/\text{молекулу}].$$

Также могут использоваться внесистемные единицы — [$\text{м}^2/\text{г}$].

Отметим, что наиболее распространенным методом определения $S_{\text{уд}}$ твердых тел является адсорбция не из раствора, а из газовой фазы, где для расчета величины адсорбции в монослой используется уравнение полимолекулярной адсорбции — уравнение БЭТ.

▶ Теория и уравнение БЭТ будут разобраны в подпараграфе 7.4.3.

При изучении адсорбции ПАВ на поверхности жидкости, которая также описывается уравнением Ленгмюра, с помощью любой из приведенных выше линейных форм (см. рис. 7.11) можно определить величину Γ_∞ и использовать это значение для вычисления параметров адсорбционного слоя ПАВ.

◀◀ Вычисления параметров адсорбционного слоя ПАВ по величине Γ_{∞} приведены в подпараграфе 7.3.3.

Резюме

Теория Ленгмюра описывает образование мономолекулярного адсорбционного слоя при адсорбции на локализованных адсорбционных центрах твердой поверхности. Уравнение Ленгмюра, позволяющее вычислить предельную адсорбцию в монослое (a_{∞}), также применимо к адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость — газ».

7.4.3. Теория полимолекулярной адсорбции. Уравнение Брунауэра — Эммета — Теллера

Так как в реальных случаях адсорбции допущения, на которых основана теория Ленгмюра, зачастую не выполняются строго, то реальные изотермы адсорбции более или менее сильно отклоняются от ленгмюровской изотермы.

◀◀ Формы изотерм адсорбции описаны в подпараграфе 7.1.3.

Поэтому в последующие годы различные авторы развивали теорию изотермы адсорбции, ослабляя категоричность постулатов, лежащих в основе классической модели Ленгмюра.

Во-первых, адсорбция не всегда строго локализована.

Во-вторых, поверхность твердого тела энергетически не вполне однородна, адсорбционные центры неравноценны. Еще сам Ленгмюр показал, как изменится уравнение изотермы, если считать адсорбционные центры энергетически неоднородными (рис. 7.12).

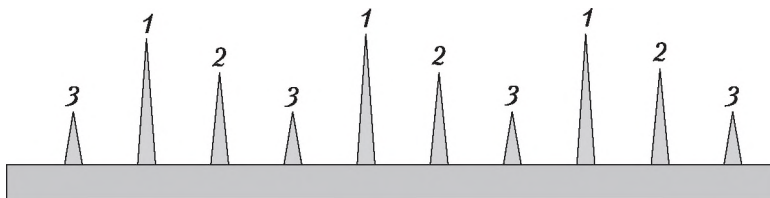


Рис. 7.12. Адсорбционные центры с разной энергией

В этом случае уравнению Ленгмюра будет подчиняться адсорбция для каждой группы одинаковых по энергии центров:

$$a = a_{\infty 1} \frac{b_1 P}{1 + b_1 P} + a_{\infty 2} \frac{b_2 P}{1 + b_2 P} + a_{\infty 3} \frac{b_3 P}{1 + b_3 P} + \dots + a_{\infty i} \frac{b_i P}{1 + b_i P}.$$

◀◀ Теория и уравнение Ленгмюра разобраны в подпараграфе 7.4.2.

В этом уравнении подстрочные символы 1, 2, 3, ..., i относятся к разным группам одинаковых по энергии центров.

В-третьих, всегда имеет место взаимодействие адсорбированных молекул между собой. Соответственно, Р. Фаулер и Э. Гугенгейм, а также

Я. де Бур и Т. Хилл получили уравнения изотермы адсорбции, в которых учитываются тангенциальные взаимодействия адсорбированных молекул.

Наконец, С. Брунауэр, П. Эммет и Э. Теллер отказались от допущения Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Эти авторы разработали теорию полимолекулярной адсорбции, называемую *теорией БЭТ*, по начальным буквам фамилий ее авторов. Теория БЭТ описывает все пять видов изотерм адсорбции.

►► Другая теория полимолекулярной адсорбции была предложена М. Поляни. Теория Поляни разобрана в подпараграфе 7.5.2.

Основные положения теории БЭТ следующие:

- молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент — адсорбат;
- каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может являться вторичным центром адсорбции для молекул второго слоя, а те в свою очередь — молекул третьего и т.д. (формируются второй и последующие адсорбционные слои). Адсорбция считается полислоистой;
- теплота адсорбции в первом слое определяется взаимодействием адсорбат — адсорбент $Q_{\text{адс}}$, во всех последующих слоях — взаимодействием адсорбат — адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации $Q_{\text{конд}}$;

◄◄ О теплоте адсорбции см. в подпараграфе 7.1.4.

- начало образования второго и последующих слоев возможно и при незаконченном первом (рис. 7.13);

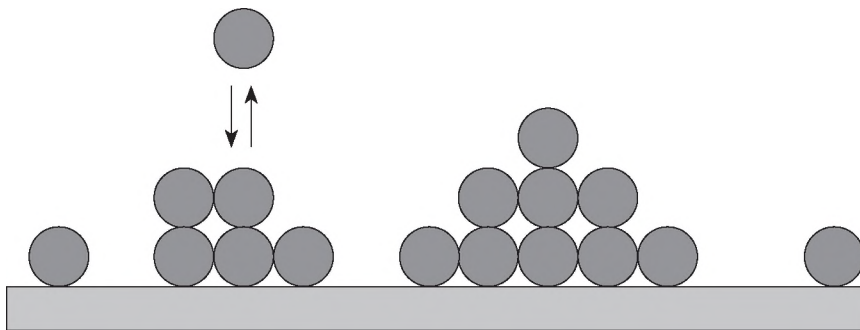


Рис. 7.13. Модель адсорбционного слоя по теории БЭТ

- каждый адсорбционный слой находится в динамическом равновесии с окружающей средой и соседними слоями. Теория БЭТ сохраняет ленгмюровскую концепцию о динамическом характере адсорбции.

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории получили уравнение изотермы адсорбции (*основное уравнение теории БЭТ*):

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} P/P_s,$$

где P/P_s — относительное давление пара адсорбтива (P_s — давление насыщенного пара при данной температуре); a_m — величина адсорбции при монослойном заполнении поверхности, т.е. емкость монослоя (в уравнении Ленгмюра аналогичная величина обозначалась a_∞); c — константа. Значение константы c определяет форму начального участка изотермы. Обратим внимание на то, что, несмотря на схожесть обозначений, в уравнении БЭТ c — не концентрация. Константу c можно рассчитать термодинамически:

$$c = e^{\frac{Q_{\text{адс}} - Q_{\text{конд}}}{RT}}$$

Если $Q_{\text{адс}} > Q_{\text{конд}}$, то изотерма относится ко II или IV типу, если $Q_{\text{адс}} > Q_{\text{конд}}$ — то к III или V типу.

◀ Типы изотерм адсорбции описаны в подпараграфе 7.1.3.

Уравнение БЭТ широко используется для определения удельной поверхности адсорбента. Наиболее распространенным адсорбентом для определения $S_{\text{уд}}$ является азот, поскольку он показывает близкие значения константы c для большинства твердых поверхностей.

В координатах « $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)}$ — P/P_s » изотерма выражается прямой линией, позволяющей по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и тангенсу угла наклона к оси абсцисс (рис. 7.14) вычислить адсорбцию в монослое a_m и константу c . Расчет величины удельной поверхности аналогичен расчету по уравнению Ленгмюра:

$$S_{\text{уд}} = a_m N_A \omega.$$

◀ Расчет $S_{\text{уд}}$ по уравнению Ленгмюра описан в подпараграфе 7.4.3.

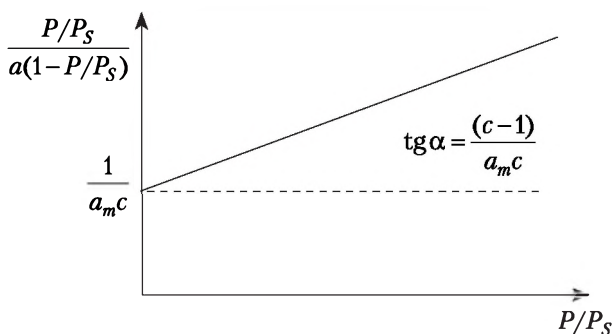


Рис. 7.14. Изотерма адсорбции в координатах уравнения БЭТ

Интерактивный компонент

Пористое стекло — перспективный материал, являющийся хорошим адсорбентом и нанореактором. Оценим величину удельной поверхности пористого стекла по зависимости адсорбции от влажности.

►► О получении пористого стекла см. в подпараграфе 7.5.1.

Величину адсорбции воды на пористом стекле можно получить, измерив массу образца пористого стекла в высушенном состоянии (до адсорбции) и после контакта с парами воды. Концентрация паров воды выражается через относительное давление насыщенного пара.

При изучении адсорбции паров воды на пористом стекле получены значения удельной адсорбции a при различных величинах относительного давления паров воды P/P_s (приведенные в графах 1 и 2 табл. 7.2). В графе 3 той же таблицы содержатся результаты вычисления для построения графика в координатах уравнения БЭТ.

Таблица 7.2

Экспериментальные данные по адсорбции паров воды на пористом стекле и результаты вычислений для построения графика в координатах уравнения БЭТ

P/P_s	a , моль/г	$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)}$
1	2	3
0,11	$1,5 \cdot 10^{-4}$	824
0,20	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1087
0,30	$3,1 \cdot 10^{-4}$	1382
0,40	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1667

Построение графика (рис. 7.15) позволяет определить тангенс угла наклона, равный $\frac{c-1}{a_m c}$, и точку, отсекаемую на оси ординат, равную $\frac{1}{a_m c}$.

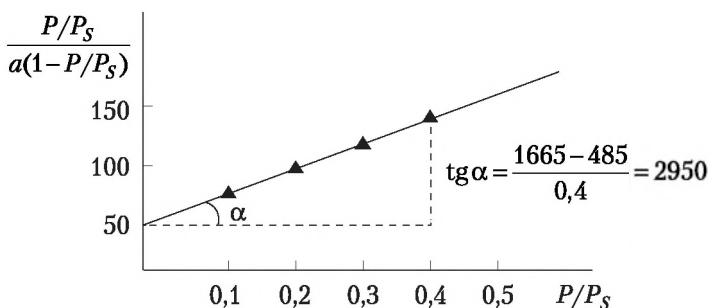


Рис. 7.15. Изотерма адсорбции паров воды на пористом стекле в координатах уравнения БЭТ

Теперь составим систему уравнений и решим ее относительно a_m и c :

$$\begin{cases} \frac{1}{a_m c} = 485, \\ \frac{c-1}{a_m c} = 2950 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c = 7,44, \\ a_m = 2,8 \cdot 10^{-4}. \end{cases}$$

Полученное нами значение емкости монослоя $a_m = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г используем для вычисления удельной поверхности изучаемого образца пористого стекла. Приняв для воды $\omega = 25 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу (эти данные можно найти в специальной научной литературе), получим

$$S_{уд} = a_m N_A \omega = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 25 \cdot 10^{-4} \approx 42 \text{ (м}^2\text{/г)}.$$

Уравнение БЭТ описывает изотерму адсорбции в широком интервале давлений, до $P/P_S = 0,4$, однако по мере приближения давления P к давлению насыщенного пара ($P/P_S \rightarrow 1$) величина адсорбции зачастую резко возрастает, поскольку может начаться конденсация пара в жидкость. Для описания этого участка изотермы адсорбции используют другие теории, в частности теорию капиллярной конденсации.

►► Теория капиллярной конденсации описана в подпараграфе 7.5.4.

Резюме

Теория и уравнение БЭТ описывают изотермы адсорбции паров на твердых адсорбентах в широком интервале давлений (концентраций) пара. Теория БЭТ допускает образование нескольких слоев адсорбированного вещества.

7.5. Адсорбция на пористых адсорбентах

7.5.1. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах

Пористые адсорбенты широко применяются в различных технологических процессах в качестве катализаторов, поглотителей и подложек. Пористую структуру (рис. 7.16) имеют материалы, образующиеся в результате затвердевания пен, прессования порошков или протравливания твердых тел неоднородного состава.

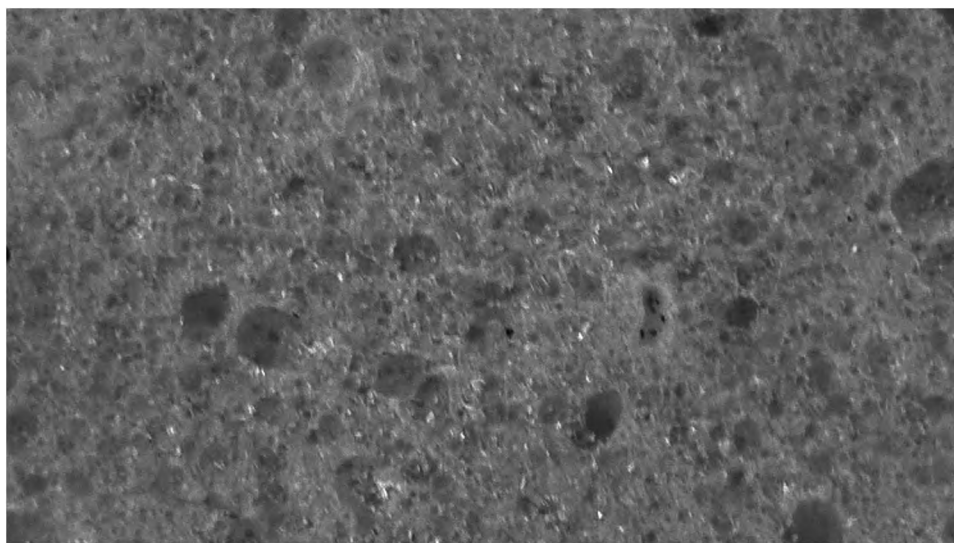


Рис. 7.16. Пористая структура, образовавшаяся в результате затвердевания пены

Пример 7.4. Пористое стекло, о котором упоминалось в интерактивном компоненте подпараграфа 7.4.3, получают протравливанием в кислоте затвердевшего расплава, важнейшими компонентами которого являются оксиды кремния, натрия и бора. При определенных соотношениях компонентов и тем-

пературах выше температуры плавления система ликвирует, т.е. разделяется на две непрерывные взаимопроницающие фазы — кремнеземную и натриевооборотную, сохраняющиеся и после затвердевания. Натриевооборотная фаза растворяется в кислоте и удаляется из кремнеземного остова, оставляя в нем сквозные разветвленные поры.

Решающее значение в случае адсорбции на пористых адсорбентах имеют размер, количество и форма пор сорбентов. По форме поры могут быть сквозными, закрытыми, цилиндрическими, расширяющимися и т.д.

Размер пор составляет от нескольких единиц до нескольких тысяч нанометров. На вогнутой искривленной поверхности пор условия равновесия существенно отличаются от таковых на плоской поверхности.

◄◄ Особенности искривленной границы раздела фаз обсуждались в параграфе 6.3.

Классификация адсорбентов на микро-, мезо- и макропористые отражает характер адсорбционных процессов, протекающих в порах.

В *микропорах*, соизмеримых с размерами адсорбируемых молекул (радиусы менее 1,6–2 нм), процесс адсорбции носит характер объемного заполнения.

►► Теория объемного заполнения микропор рассмотрена в подпараграфе 7.5.3.

Для *мезопор* (капиллярных пор) с радиусами от 2 до 200 нм характерен послойный механизм адсорбции, завершающийся капиллярной конденсацией.

►► Теория капиллярной конденсации рассмотрена в подпараграфе 7.5.4.

В *макропорах*, имеющих радиусы более 200 нм, величина адсорбции незначительна, однако такие поры оказывают существенное влияние на скорость процесса, выполняя функцию транспортных каналов.

Резюме

Особенности адсорбции на пористых адсорбентах связаны с разнообразием пористой структуры и влиянием кривизны поверхности на фазовые равновесия.

7.5.2. Потенциальная теория адсорбции Поляни

Эта теория была предложена М. Поляни (Полани) для термодинамического описания полимолекулярной адсорбции, однако наиболее широко ее используют для описания адсорбции именно на пористых адсорбентах.

Согласно этой теории адсорбционные силы имеют чисто физическую дисперсионную природу (силы Ван-дер-Ваальса), и начиная с некоторой величины давления возможно взаимодействие молекул адсорбтива с адсорбентом. Поляни не рассматривал существование адсорбционных центров или какой-либо локализации адсорбированного вещества.

◄◄ Существование адсорбционных центров допускалось теорией Ленгмюра (см. подпараграф 7.4.2) и развивалось в теории БЭТ (см. подпараграф 7.4.3).

Поляни предположил, что над поверхностью твердого тела существует непрерывное потенциальное силовое *поле адсорбционных сил*. Под влиянием этого поля молекулы из газовой фазы притягиваются к поверхности и конденсируются в жидкость (это и есть адсорбция).

Предположение о жидком состоянии адсорбата позволяет заменить величину адсорбции на его объем (адсорбционный объем): $V = \frac{a}{V_M}$, где

V_M — молярный объем адсорбата в конденсированном состоянии. Предполагается, что при изменении температуры адсорбционный объем (в отличие от a) остается постоянным, поскольку при изменении температуры изменяется лишь плотность адсорбата.

За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят адсорбционный потенциал ϵ , представляющий собой работу изотермического сжатия пара от давления P до давления насыщенного пара P_S (что отражает процесс конденсации пара в жидкость):

$$\epsilon = -RT \ln(P/P_S).$$

В теории потенциальной адсорбции используют не изотерму адсорбции в координатах « $a - P/P_S$ », как, например, в теории БЭТ, а потенциальную характеристическую кривую — зависимость адсорбционного потенциала ϵ от адсорбционного объема V (рис. 7.17). Каждому значению P/P_S изотермы адсорбции соответствует свой адсорбционный потенциал, каждой величине адсорбции — свой адсорбционный объем.

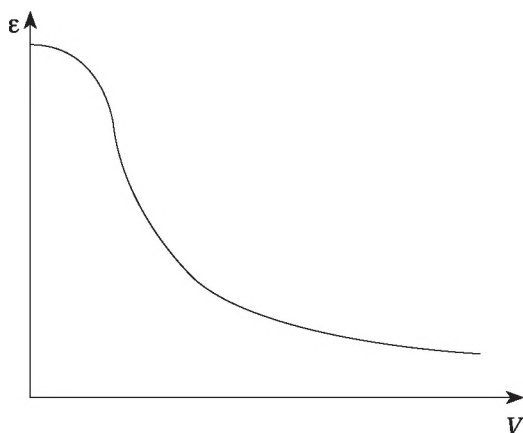


Рис. 7.17. Потенциальная характеристическая кривая

Обширными экспериментами по адсорбции различных органических веществ на углях при разной температуре Поляни показал, что изотермы адсорбции для данной пары адсорбент — адсорбат ложатся на одну и ту же зависимость ϵ от V независимо от температуры.

Таким образом, теория Поляни позволяет решать важную практическую задачу — пересчитывать изотермы адсорбции при одной температуре для другой температуры.

Кроме того, потенциальные характеристические кривые близких по свойствам веществ *A* и *B* на одном и том же адсорбенте практически одинаковы, несколько отличаясь по оси ϵ в определенной пропорции. Введение поправочного коэффициента (*коэффициента аффинности* β) позволяет предсказывать потенциальные характеристические кривые для похожих веществ, если такая кривая известна для одного вещества:

$$\epsilon_A = \beta \epsilon_B.$$

Несмотря на ряд серьезных допущений, в том числе о присвоении свойств жидкости небольшим группам молекул в тонких порах, теория Поляни нашла довольно широкое применение для описания свойств пористых адсорбентов.

Резюме

Потенциальная теория Поляни описывает адсорбцию как притяжение и последующую конденсацию в жидкость молекул газовой фазы под влиянием поля адсорбционных сил адсорбента.

7.5.3. Теория объемного заполнения микропор

В середине 1930-х гг. М. М. Дубининым была создана теория адсорбции на микропористых адсорбентах с размерами пор до 2 нм — теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Исторический экскурс

Теория объемного заполнения микропор разрабатывалась Михаилом Михайловичем Дубининым преимущественно по материалам изучения адсорбции на углях. Им детально исследованы различные методы получения активированных углей, их адсорбционные свойства и адсорбционные процессы в шихте противогазов и фильтров-поглотителей. Во время Великой Отечественной войны Дубинин как признанный научный авторитет по всем вопросам, связанным с противохимической защитой органов дыхания, включился в работу по ускоренной подготовке военных химиков.

Классификация адсорбентов, предложенная Дубининым и принятая в 1972 г. Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) без каких-либо изменений, отражает характер адсорбционных процессов в порах, которые, по Дубинину, подразделяются на три основных типа: микро-, мезо- и макропоры.

Согласно ТОЗМ, являющейся переосмыслением потенциальной теории адсорбции Поляни, в микропорах происходит перекрытие и усиление потенциальных силовых полей противоположных стенок пор. Объем таких микропор практически заполнен полем адсорбционных сил.

◀◀ О потенциальной теории Поляни и поле адсорбционных сил см. в подпараграфе 7.5.2.

Адсорбционные силы, действующие на молекулу адсорбата, возрастают по сравнению с непористой поверхностью, поэтому конденсация происходит легче и при меньших давлениях пара. Происходит не последовательное полислойное, а объемное заполнение микропор (рис. 7.18).

В работах Дубинина показано, что вещество внутри микропор не обладает свойствами обычной жидкой фазы. С термодинамической точки зре-

ния адсорбция в микропорах представляет собой процесс, аналогичный образованию твердого раствора, при котором изменяются химические потенциалы обоих компонентов системы — и адсорбента, и адсорбата.

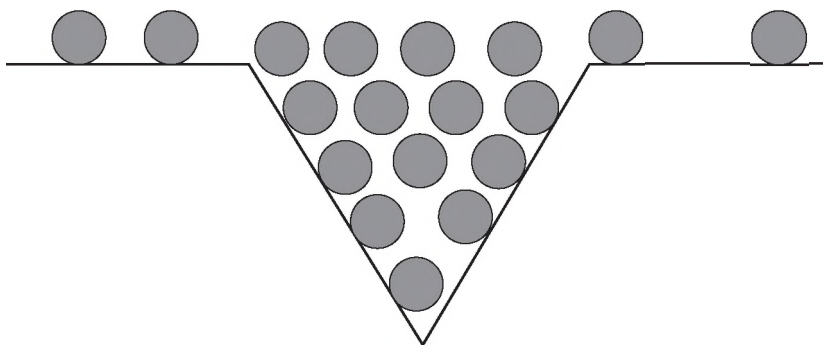


Рис. 7.18. Объемное заполнение микропор

Уравнение изотермы адсорбции в теории объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина — Радushkevича) можно записать в виде

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{\beta \epsilon}{E} \right)^n \right],$$

где a_0 — предельная величина адсорбции при заполнении объема микропор; β — коэффициент аффинности, отражающий свойства адсорбата; ϵ — адсорбционный потенциал; E — характеристическая энергия адсорбции, отражающая свойства адсорбента (ее относят к стандартному адсорбтиву, обычно бензолу); показатель степени n связан с распределением объема микропор по их размерам, в большинстве случаев n равен двум. Значение безразмерного коэффициента аффинности β в первом приближении не зависит от температуры, его значения для многих паров можно найти в научной литературе.

Таким образом, одну из важнейших характеристик пористой структуры адсорбента — объем микропор можно определить по изотерме адсорбции исходя из величины адсорбции в микропорах a_0 :

$$W_0 = a_0 / V_M.$$

Так же как и теория Поляни, теория объемного заполнения микропор позволяет пересчитывать изотермы адсорбции при одной температуре в изотермы для другой температуры. Кроме того, зная молярный объем и коэффициенты аффинности других веществ, можно рассчитать изотермы их адсорбции на данном адсорбенте. ТОЗМ широко используется для инженерных расчетов в практике адсорбции.

Резюме

Согласно теории объемного заполнения микропор перекрытие и усиление потенциальных силовых полей противоположных стенок пор размером до 2 нм вызывает заполнение сконденсировавшимся адсорбатом всего объема поры.

7.5.4. Капиллярная конденсация

Теория капиллярной конденсации, разработанная в 1911 г. Р. Зигмонди, рассматривает конденсацию пара в капиллярных порах (мезопорах) диаметром от 2 до 200 нм.

◄◄ О других исследованиях Р. Зигмонди в области коллоидной химии говорилось в подпараграфе 3.5.2.

Эта теория, не являясь собственно адсорбционной, тем не менее играет важную роль в исследованиях свойств адсорбентов, в частности при определении размеров пор.

Рассмотрение теорий адсорбции, приведенных в этой главе, позволяет сделать вывод о различии процесса адсорбции при формировании первого и последующих слоев адсорбента: если при образовании первого слоя рассматривается взаимодействие адсорбционных центров поверхности и молекул адсорбата, то при описании полислойной адсорбции все активнее привлекаются идеи конденсации пара в жидкость. Так, в теории Поляни адсорбционный потенциал есть работа изотермического сжатия пара до давления начала конденсации.

◄◄ Теория мономолекулярной локализованной адсорбции Ленгмюра рассмотрена в подпараграфе 7.4.2, потенциальная теория Поляни — в подпараграфе 7.5.2.

На практике сложность состоит в том, что в получаемой при измерениях величине адсорбции невозможно отделить долю вещества, адсорбированного в первых слоях, от изменений в результате конденсации; на изотерме адсорбции будет отложена итоговая величина.

Рассмотрим, как будет происходить этот процесс в адсорбентах с порами капиллярных размеров. На первых этапах на стенках пор вначале образуется мономолекулярный, затем двойной и последующие слои адсорбата.

◄◄ Теория полимолекулярной адсорбции (теория БЭТ) рассмотрена в подпараграфе 7.4.3.

Тем самым по мере увеличения числа слоев на стенке постепенно создается пленка жидкости, в которую превратился сконденсировавшийся пар (рис. 7.19, *а*).

Поскольку процес происходит не на плоской границе раздела фаз, а в мезопорах, то поверхность жидкости оказывается вогнутой (рис. 7.19, *б*).

При этом радиус кривизны поверхности таков, что это оказывает влияние на условия фазового равновесия, а значит, конденсация пара при данной температуре происходит не при $P/P_S = 1$, а при более низких значениях ($P/P_S < 1$).

◄◄ Влияние радиуса кривизны поверхности на фазовые равновесия обсуждалось в параграфе 6.3.

В результате конденсации образуется жидкость, которая и заполняет капиллярные поры. На изотерме адсорбции этот участок проявляется в виде резкого подъема (изотермы IV и V типов), положение которого зависит от радиуса пор.

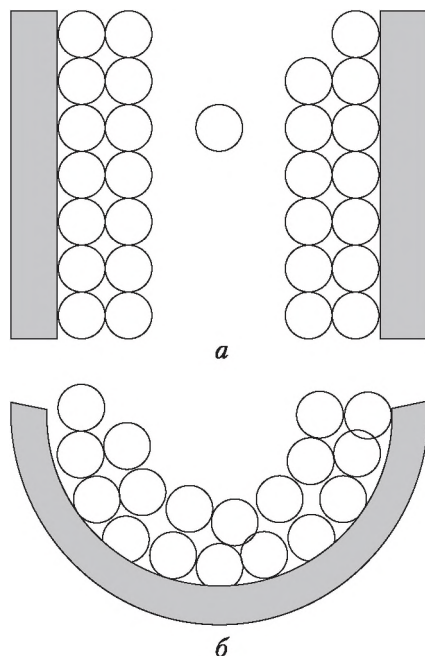


Рис. 7.19. Образование пленки жидкости на стенках цилиндрических пор в результате полислойной адсорбции (а) и вогнутая поверхность жидкости в цилиндрических порах (б)

◄◄ Типы изотерм адсорбции обсуждались в подпараграфе 7.1.3.

Вопросы практики

В природе капиллярная конденсация воды из насыщенного водяными парами воздуха происходит в микротрещинах и капиллярах, пронизывающих камни, почву, песок, растения. Поэтому такие объекты всегда содержат больше влаги, чем те, которые обладают плоской поверхностью.

В некоторых засушливых областях устанавливают специальные резервуары из пористых материалов для сбора конденсированной влаги, что позволяет получать пресную воду из воздуха.

Так, в Крыму до 1912 г. действовала несложная установка, в которой собиралась вода, образующаяся за счет капиллярной конденсации в специально уложенных камнях. Из нескольких каменных установок получали до 350 л воды в сутки, которую по трубам отводили в Феодосию для питания небольшого фонтана.

С явлением капиллярной конденсации в порах человеческого волоса связано увеличение его объема и растягивание при повышении влажности. На этом свойстве основано устройство волосного гигрометра¹.

Давление, при котором пар над искривленной поверхностью стенок пор будет насыщенным и начнет конденсироваться в жидкость, а на изотерме

¹ Источник: Арабаджи В. И. Загадки простой воды. М. : Знание, 1973. URL: <http://n-t.ru/ri/ar/zv.htm>

адсорбции появится резкий подъем, связано с радиусом кривизны поверхности уравнением Томсона (Кельвина).

« Уравнение Томсона (Кельвина) рассмотрено в параграфе 6.5.

Это позволяет использовать изотермы адсорбции для изучения размеров пор в адсорбенте: радиус кривизны поверхности (радиус пор) вычисляют по значению P/P_s резкого изменения величины адсорбции на изотерме:

$$r = -\frac{2\sigma V_M}{RT \ln(P/P_s)},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, образующейся при конденсации пара; V_M — ее молярный объем.

Изотерма адсорбции на пористом адсорбенте, измеренная сначала в направлении увеличения давления пара (адсорбция), а после достижения $P/P_s = 1$ — в обратном направлении (десорбция), иногда образует своеобразную петлю (рис. 7.20). Такое несовпадение изотермы адсорбции и десорбции называют *капиллярно-конденсационным гистерезисом*. Наличие и вид гистерезисной петли на изотерме адсорбции зависят от формы пор.

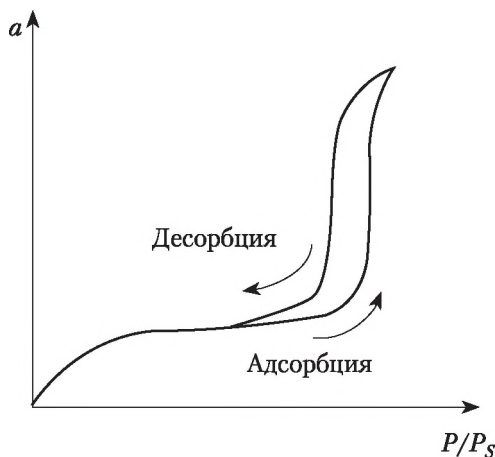


Рис. 7.20. Изотерма адсорбции, включающая капиллярно-конденсационный гистерезис при адсорбции в открытых цилиндрических мезопорах. Стрелками показаны адсорбционное и десорбционное направления

В цилиндрических порах, открытых с обоих концов, конденсация начинается на внутренней поверхности пленки, покрывающей стенки. При конденсации толщина пленки жидкости увеличивается, а радиус свободной поверхности в поре уменьшается, и поэтому она стремительно заполняется жидкостью. На адсорбционной ветви изотермы (см. рис. 7.20, прямое направление изотермы — в сторону возрастания P/P_s) наблюдается участок резкого подъема вплоть до полного заполнения поры жидкостью. После заполнения на конце поры возникнет мениск жидкости с радиусом

кривизны несколько меньше, чем радиус пор адсорбента, при десорбции он постепенно прорывается и начинается испарение жидкости с поверхности пленки. Радиус кривизны поверхности, с которой происходит испарение, меньше, чем при конденсации (рис. 7.21).

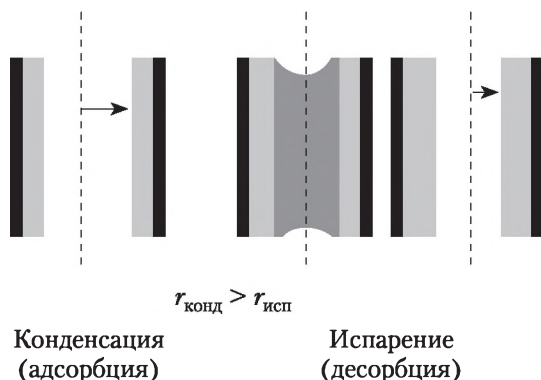


Рис. 7.21. Конденсация и испарение в цилиндрических порах

Это означает, что испарение из капилляра (десорбция) происходит при меньшем P/P_s , чем заполнение капилляра (адсорбция). В результате десорбционная ветвь «разойдется» с адсорбционной (см. рис. 7.20, обратное направление изотермы — в сторону снижения P/P_s), т.е. возникнет характерная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса.

При конусообразных закрытых с одного конца порах пар начинает конденсироваться в узкой части, что приведет к продвижению жидкости в более широкую часть поры и увеличению радиуса кривизны поверхности жидкости (рис. 7.22).

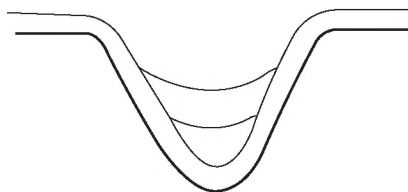


Рис. 7.22. Конденсация и испарение в конических порах

Для того чтобы пар продолжал конденсироваться, давление должно возрастать, поэтому подъем на изотерме адсорбции будет не вертикальным, а с наклоном (рис. 7.23). В обратном процессе при уменьшении давления жидкость со стенок капилляра испаряется так же постепенно, и в десорбционном направлении изотерма пойдет таким же путем. Капиллярная конденсация в конусообразных порах полностью обратима, и гистерезиса не наблюдается.

Реальные адсорбенты не обладают порами одного размера и одной формы; поры заполняются или опустошаются не одновременно. Это является причиной того, что ветви гистерезисной петли обычно не вертикальны, а наклонены к оси абсцисс (рис. 7.24).

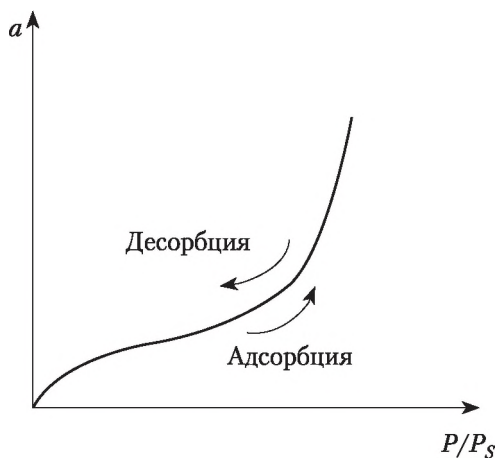


Рис. 7.23. Изотерма адсорбции в конических мезопорах

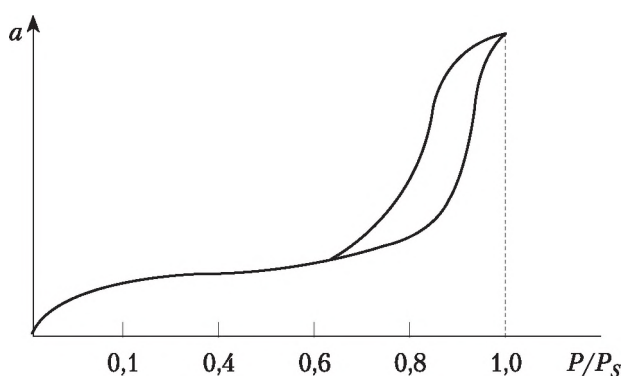


Рис. 7.24. Изотерма адсорбции на пористом адсорбенте с открытыми цилиндрическими мезопорами различных размеров

Используя различные методы обработки изотермы адсорбции в области капиллярной конденсации, можно получить распределение пор по размерам, т.е. изучать структуру пор адсорбента.

Резюме

Теория капиллярной конденсации описывает конденсацию пара при адсорбции в порах диаметром более 2–3 нм. Конденсация над вогнутой поверхностью жидкости на стенках пор происходит при давлении, меньшем давления насыщенного пара над плоской поверхностью, что приводит к резкому подъему изотермы адсорбции.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какова термодинамическая природа адсорбции?
2. Укажите, в чем заключается различие между величинами избыточной и абсолютной адсорбции.

3. В чем состоит отличие физической адсорбции от хемосорбции? Как можно отличить один процесс от другого?
4. Связь между какими величинами отражает изотерма адсорбции? При каких условиях?
5. К какому типу изотерм (по классификации Брунауэра) относится изотерма адсорбции ПАВ на границе «раствор — воздух»?
6. Что отражает величина поверхностной активности?
7. Опишите строение предельно насыщенного мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности жидкости. Как связаны параметры монослоя и размеры молекул ПАВ?
8. Какие типы изотерм (по классификации Брунауэра) характерны для пористых адсорбентов?
9. Объясните, почему при определении теплоты адсорбции используют вычисления по изостере, а не калориметрический метод.
10. Объясните, почему теорию Ленгмюра называют теорией мономолекулярной локализованной адсорбции.
11. Что означает термин «степень заполнения поверхности»?
12. Какие допущения заложены в теории БЭТ по сравнению с теорией Ленгмюра?
13. В чем состоит принципиальное различие теории БЭТ и теории Поляни?
14. Как рассчитать $S_{уд}$, зная величину адсорбции при монослойном заполнении поверхности? Какие еще данные потребуются для этого?
15. Какое явление служит причиной резкого подъема на изотемах IV и V типов?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 7 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграф П.6), и лабораторные работы 4 «Изучение адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля» и 5 «Изучение адсорбции алифатического спирта на границе «раствор — воздух»» (см. параграфы Л.4 и Л.5).

7.1. Проанализируйте изученные теории адсорбции с позиций сходства и различия основных положений.

7.2. Продумайте, какие сведения о пористой структуре адсорбента можно получить из изотермы адсорбции.

7.3. Сравните границы применимости теорий адсорбции для возможностей описания адсорбции на различных адсорбентах и из различных фаз.

Список дополнительной литературы

1. Адсорбенты, носители и катализаторы нефтепереработки / отв. ред. Б. К. Нефедов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990.
2. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс [и др.]. — М.: Мир, 1986.
3. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях / под общ. ред. Х. Р. Рустамова. — Ташкент: Фан, 1990.
4. *Аннагиев, М. Х.* Адсорбенты на основе природных цеолитов в процессах адсорбции различных газов и паров / М. Х. Аннагиев. — Баку: Элм, 1992.
5. *Грег, С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. — М.: Мир, 1984.
6. *Карнаухов, А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. — Новосибирск: Наука, 1999.

7. *Кельцев, Н. В.* Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. — М. : Химия, 1984.
8. *Комаров, В. С.* Адсорбенты: Вопросы теории, синтеза и структуры / В. С. Комаров. — Минск : Беларуская навука, 1997.
9. *Куклин, Р. Н.* Устойчивость адсорбционных фаз в электролитах. Размерные критерии нанозлектрохимии / Р. Н. Куклин. — М. : ГЕОС, 2015.
10. *Лопаткин, А. А.* Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. — М. : Изд-во МГУ, 1983.
11. *Неймарк, И. Е.* Пористые адсорбенты в народном хозяйстве / И. Е. Неймарк. — Киев : Общество «Знание» УССР, 1986.
12. *Рощина, Т. М.* Адсорбционные явления и поверхность / Т. М. Рощина // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 2. — С. 89–94.
13. *Поконова, Ю. В.* Высокоэффективные углеродные адсорбенты из продуктов переработки горючих ископаемых / Ю. В. Поконова. — М. : ВИНТИ, 1988.
14. *Поконова, Ю. В.* Эффективные адсорбенты для очистки и выделения из водных растворов тяжелых металлов / Ю. В. Поконова. — Л. : ЛДНТП, 1991.
15. *Слинякова, И. Б.* Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И. Б. Слинякова. — Киев : Наукова думка, 1988.
16. Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Белгород, 22–24 сентября 2014 г. — Белгород : ИД «Белгород» ; НИУ «БелГУ», 2014.
17. *Таран, Н. Г.* Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности / Н. Г. Таран. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1983.
18. Теория хемосорбции / под ред. Дж. Смита. — М. : Мир, 1983.
19. *Шумяцкий, Ю. И.* Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями / Ю. И. Шумяцкий, Ю. М. Афанасьев. — М. : Высшая школа, 1998.

Глава 8

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

После изучения главы 8 студент должен:

знать

- причины теплового движения частиц в свобододисперсных системах;
- роль теории броуновского движения и ее экспериментального подтверждения в развитии естествознания;
- влияние размера частиц на молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем;
- уравнения, описывающие зависимость коэффициента диффузии, осмотического давления, среднеквадратичного сдвига от размера частиц;
- роль изучения молекулярно-кинетических свойств свобододисперсных систем в развитии естествознания;
- факторы, влияющие на седиментационную устойчивость дисперсной системы;
- сущность методов седиментационного анализа дисперсных систем;
- закон распределения частиц по высоте (закон Лапласа — Перрена);

уметь

- объяснять различие между молекулярно-кинетическими свойствами истинных растворов низкомолекулярных соединений и дисперсных систем;
- проводить вычисления по уравнению Эйнштейна — Смолуховского;
- вычислять размер частиц по величине коэффициента диффузии;
- определять осмотическое давление, исходя из концентрации дисперсной системы и размеров частиц;
- определять размер частиц по скорости оседания в поле силы тяжести;
- определять молекулярную массу высокомолекулярных соединений по скорости ультрацентрифугирования;
- проводить вычисления по уравнению Лапласа — Перрена;

владеть

- специальной терминологией, связанной с молекулярно-кинетическими свойствами дисперсных систем;
- навыками количественного описания молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем;
- теоретическими основами методов седиментационного анализа в гравитационном и центробежном полях.

Изучив эту главу, вы:

- познакомитесь с особенностями теплового движения частиц в свобододисперсных системах;
- узнаете, как влияет размер частиц на молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем;
- узнаете, какое влияние оказало изучение молекулярно-кинетических свойств свобододисперсных систем на развитие естествознания;

- научитесь определять размер и массу частиц по скорости оседания под действием силы тяжести и в центробежном поле.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- владеет необходимыми знаниями о скорости диффузии и осмотическом давлении в молекулярных растворах;
- знаком с основами молекулярно-кинетической теории;
- умеет описывать движение тела в вязкой среде под действием силы тяжести и в поле центробежных сил.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, советуем обратиться к учебным пособиям по физической химии и физике.

8.1. Молекулярно-кинетические (коллигативные) свойства свободнодисперсных систем

Некоторые свойства растворов обусловлены не столько их химическим составом, сколько *числом кинетических единиц* — молекул, ионов, мицелл, частиц дисперсной фазы, участвующих в тепловом движении.

Эти свойства называют молекулярно-кинетическими, или коллигативными (от лат. *colligatus* — обобщать). Среди них — диффузия, осмотическое давление, понижение давления пара над раствором, изменение температур кипения и замерзания.

На заре развития коллоидной химии считалось, что коллоидным растворам вообще не присущи молекулярно-кинетические свойства. В. Оствальд в связи с этим назвал дисперсные системы «миром обойденных величин».

В свободнодисперсных системах, так же как и растворах, происходит движение частиц, но из-за больших (по сравнению с молекулами) размеров они двигаются значительно медленнее; поэтому связанные с их движением свойства менее выражены.

◄◄ Размеры частиц в дисперсных системах обсуждались в подпараграфах 1.1.2 и 1.4.3.

По этой же причине замедлено движение молекул в растворах ВМС, их молекулярно-кинетические свойства аналогичны свойствам высокодисперсных систем.

►► О других свойствах растворов ВМС см. в параграфе 9.2.

Развитие оптических методов исследований, особенно изобретение ультрамикроскопа, позволило непосредственно наблюдать движение отдельных частиц, связать интенсивность движения с их размером.

◄◄ Оптические методы исследования дисперсных систем описаны в гл. 3.

Исследование особых проявлений молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем (броуновское движение, седиментация) в начале XX в. имело огромное значение для доказательства молекулярной природы вещества, а их описание превратилось в классический раздел физической химии. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем являются

теоретической основой современных методов определения дисперсности и состава дисперсной фазы.

Резюме

Молекулярно-кинетические свойства свобододисперсных систем и растворов ВМС обусловлены числом и размером частиц, участвующих в тепловом движении.

8.2. Осмотическое давление коллоидных растворов

При исследовании коллоидных растворов Т. Грэм не обнаружил в них осмотического давления, что и было положено в основу деления на коллоиды и кристаллоиды.

«О роли Т. Грэма в развитии коллоидной химии, а также о делении веществ на коллоиды и кристаллоиды см. в подпараграфе 1.1.1.

Однако вскоре было выяснено, что осмотическое давление все же присуще коллоидным растворам, но оно настолько мало, что определяется с трудом.

Осмотическое давление обусловлено потоком растворителя, выравнивающим концентрации двух растворов, разделенных полупроницаемой мембраной. Движение растворителя происходит в направлении от меньшей концентрации к большей (или от чистого растворителя к раствору).

Для *идеальных растворов неэлектролитов* осмотическое давление $P_{\text{осм}}$ описывается следующим выражением (*законом Вант-Гоффа*):

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

где C — молярная концентрация; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Поскольку в случае коллоидных растворов речь идет о движении не молекул, а более крупных частиц, следует использовать не формальную молярную концентрацию C , а концентрацию коллоидного раствора C_k — число частиц дисперсной фазы (выраженное в молях) в единице объема системы $\left[\frac{\text{моль частиц}}{\text{м}^3} \right]$.

Тогда *осмотическое давление коллоидного раствора*:

$$P_{\text{осм}} = C_k RT.$$

Поскольку молярная масса частицы, как правило, неизвестна, на практике удобнее использовать не C_k , а массовую (весовую) концентрацию дисперсной фазы:

$$C_{\text{масс}} = \frac{m_{\text{дисп. фазы}}}{V} [\text{кг/м}^3];$$

$$C_k = \frac{n}{N_A V} = \frac{m_{\text{дисп. фазы}}}{m_{\text{ед}} N_A V} = \frac{m_{\text{дисп. фазы}}}{V_{\text{ед}} \rho N_A V} = \frac{m_{\text{дисп. фазы}}}{4/3 \pi r^3 \rho N_A V} = \frac{C_{\text{масс}}}{4/3 \pi r^3 \rho N_A},$$

где n — общее число частиц дисперсной фазы; n/N_A — число частиц (молей); V — объем раствора; $m_{\text{ед}}$, $V_{\text{ед}}$ — масса и объем отдельной частицы; r — радиус частицы; ρ — плотность дисперсной фазы.

Итак, осмотическое давление коллоидного раствора можно вычислить, зная весовую концентрацию и плотность дисперсной фазы, а также размеры частиц:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{к}} RT = \frac{C_{\text{масс}} RT}{4/3 \pi r^3 \rho N_A}.$$

Входящее в знаменатель выражение $4/3 \pi r^3 \rho N_A = m_{\text{ед}} N_A = M$ представляет собой молекулярную мицеллярную массу коллоидной частицы (или молекулярную массу молекулы ВМС), что в принципе позволяет определять M по величине измеряемого (хотя и очень маленького) осмотического давления.

Первые определения M на основании измерений осмотического давления золь с помощью специально сконструированного осмометра были проведены немецким ученым В. Пфедфером, который и показал, что молекулярная масса коллоидной частицы «необычайно велика».

Из приведенных выше уравнений следует, что осмотическое давление очень сильно зависит от размера частиц дисперсной фазы — оно обратно пропорционально размеру частиц в третьей степени:

$$P_{\text{осм}} \approx \frac{1}{r^3}.$$

Существующая тенденция к агрегации (укрупнению) частиц объясняет непостоянство осмотического давления дисперсных систем.

Пример 8.1. В результате агрегации размер частиц золя увеличился в 10 раз. Как изменится осмотическое давление?

Очевидно, что при укрупнении частиц в результате агрегации массовая концентрация не изменится. Тогда

$$\frac{P_{\text{осм1}}}{P_{\text{осм2}}} = \frac{C_{\text{масс}} RT}{4/3 \pi r_1^3 \rho N} \cdot \frac{4/3 \pi r_2^3 \rho N}{C_{\text{масс}} RT} = \frac{r_2^3}{r_1^3}.$$

Осмотическое давление уменьшится в 1000 раз.

Интерактивный компонент

Почему первые исследователи коллоидных растворов не обнаружили в них осмотического давления?

Сравним осмотическое давление истинного и коллоидного растворов, образованных при растворении одного и того же вещества в разных растворителях.

Сначала оценим, какое по порядку величины осмотическое давление можно ожидать от обычного (не коллоидного) раствора.

Для 0,1 М водного раствора неэлектролита осмотическое давление составляет

$$P_{\text{осм1}} = CRT = 0,1 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 298 \approx 2,5 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Далее рассчитаем осмотическое давление коллоидного раствора.

Примем, что массовая концентрация растворов одинакова, радиус молекулы растворенного вещества в истинном растворе r_1 составляет 0,5 нм, а размер частицы в коллоидном растворе r_2 — 50 нм. Тогда

$$\frac{P_{\text{осм1}}}{P_{\text{осм2}}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{50^3}{0,5^3} = \left(\frac{50}{0,5}\right)^3 = 100^3 = 10^6.$$

Таким образом, коллоидный раствор, содержащий такую же массу растворенного вещества, что и истинный, но не в виде самостоятельных молекул, а в форме коллоидных частиц, будет иметь осмотическое давление не в два, не в десять, и даже не в сто раз, а в миллион раз меньшее, чем у истинного раствора!

Этим объясняется, почему первоначально создалось впечатление, что коллоидные растворы не обладают осмотическим давлением, особенно учитывая способ его измерения (рис. 8.1).



Рис. 8.1. Осмометр Грэма¹

В итоге то, что Грэм считал качественным признаком коллоидов, обернулось их важным количественным свойством: осмотическое давление зависит от размеров частиц, оно обратно пропорционально радиусу частицы в третьей степени.

Резюме

Осмотическое давление зависит от размеров частиц, оно обратно пропорционально радиусу частицы в третьей степени. Осмотическое давление коллоидных растворов чрезвычайно мало.

8.3. Броуновское движение

Еще в 1827 г. английский ботаник Р. Броун обнаружил, что частицы цветочной пыльцы, распределенные в воде, непрерывно движутся по сложным беспорядочным траекториям.

Вскоре оказалось, что подобное непрерывное движение совершают и неорганические частицы. Отдельные частицы движутся совершенно независимо одна от другой. Движение частиц происходит тем энергичнее, чем меньше их размеры. Накопившиеся наблюдения позволили предположить, что источником броуновского движения являются не внешние

¹ URL: <http://images.wellcome.ac.uk/>

причины, а свойства самой дисперсной системы. Было высказано предположение, что *движение частицы обусловлено беспорядочными ударами по ней молекул дисперсионной среды* — жидкости или газа (рис. 8.4).

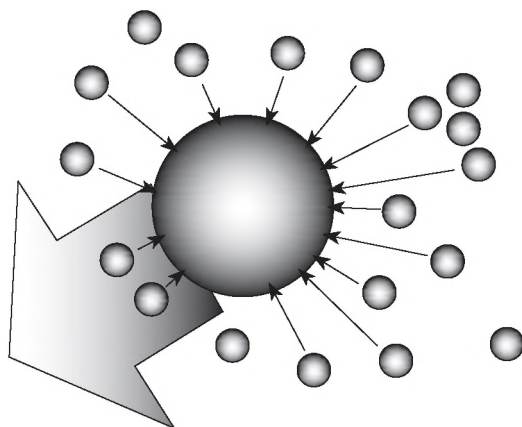


Рис. 8.2. Броуновское движение:
сдвиг частицы как результат нескомпенсированности
беспорядочных ударов молекул дисперсионной среды

Учитывая статистический характер распределения молекул по скоростям и энергиям, наиболее вероятно, что за определенный промежуток времени результирующая сила ударов вызовет смещение частицы в каком-либо направлении. Доказательство этой гипотезы имело принципиальное значение для развития естествознания, поскольку в то время ряд авторитетных ученых высказывали сомнение в самой реальности существования молекул. В то же время именно на предположении о существовании молекул и их хаотичном движении строились доказательства начал термодинамики. В этой ситуации возможность получения даже косвенных экспериментальных доказательств существования молекул, которыми и являлись наблюдения за броуновским движением частиц, привлекла внимание научного мира, причем этой проблемой занимались не только выдающиеся экспериментаторы, но и ученые-теоретики, такие как А. Эйнштейн и М. Смолуховский.

►► О количественном теоретическом описании броуновского движения частиц см. в подпараграфе 8.3.1, об экспериментальном подтверждении теории броуновского движения — в подпараграфе 8.3.2.

Резюме

Броуновское движение частиц обусловлено беспорядочными ударами молекул дисперсионной среды (жидкости или газа).

8.3.1. Теоретическое описание броуновского движения. **Уравнение Эйнштейна — Смолуховского**

Теоретическое количественное описание броуновского движения частиц на основании статистических законов молекулярно-кинетической

теории было дано А. Эйнштейном в 1905 г. Значительную роль в описании броуновского движения сыграли и теоретические работы М. Смолуховского.

Исторический экскурс

Имя Альберта Эйнштейна в первую очередь связывают с созданием специальной и общей теории относительности. В 1905 г., вошедшем в историю науки как «год чудес», немецкий научный журнал «Анналы физики» (*Annalen der Physik*) опубликовал три выдающиеся статьи Эйнштейна: «К электродинамике движущихся тел» (*Zur Elektrodynamik bewegter Körper*), заложившая основы теории относительности, «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света» (*Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*), легшая в основу квантовой теории (именно за нее А. Эйнштейн был удостоен Нобелевской премии по физике в 1921 г.), и в одном ряду с ними «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты» (*Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*) — статья с теоретическим разъяснением броуновского движения.

Мариан Смолуховский — польский физик-теоретик. В отличие от Эйнштейна, который в своих сложных рассуждениях исходил из общих принципов статистической физики, Смолуховский использовал принципиально другой методический прием, приложив теорию вероятностей к анализу перемещений молекул жидкости и частиц дисперсной фазы. Интересно, что предложенная аналогия между вероятностными играми (подбрасывание монеты) и процессами движения и диффузии частиц дала возможность доступного изложения и популяризации теории броуновского движения. В начале XX в. равноправное участие Эйнштейна и Смолуховского в теоретических исследованиях атомно-молекулярного движения было очевидным, однако после преждевременной смерти Смолуховского на первый план вышла личность гениального Эйнштейна.

Увидеть и измерить все хаотичные перемещения коллоидной частицы в результате ударов, наносимых ей молекулами среды, практически невозможно. Заметить сдвиг частицы можно только тогда, когда геометрическая сумма всех смещений достигает заметной величины. Поэтому в основу расчетов был взят не истинный путь частицы дисперсной фазы, а наблюдаемый сдвиг x . Если путь частицы определяется ломаной линией, то сдвиг x характеризует изменение координаты частицы за определенный промежуток времени (рис. 8.3).

Для наблюдения за движением частиц и измерения сдвига можно использовать оптический микроскоп или ультрамикроскоп с координатной сеткой в объективе.

◀◀ Оптические методы исследования дисперсных систем описаны в гл. 3

Измеряя сдвиг отдельной частицы по произвольно выбранному направлению через равные промежутки времени x_1, x_2, \dots, x_n , можно найти квадраты этих сдвигов $x_1^2, x_2^2, \dots, x_n^2$ и их среднее значение $\overline{\Delta x^2}$ (среднеквадратичный сдвиг):

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n},$$

где x_1, x_2, \dots, x_n — отдельные наблюдаемые смещения частицы за время τ ; n — число измерений. В отличие от постоянно изменяющегося направления сдвига частицы x среднеквадратичный сдвиг $\overline{\Delta x}^2$ соответствует площадке координатной плоскости, в которой наиболее вероятно нахождение движущейся частицы в изучаемый промежуток времени. С увеличением времени перемещения частицы захватывают все большую площадь.

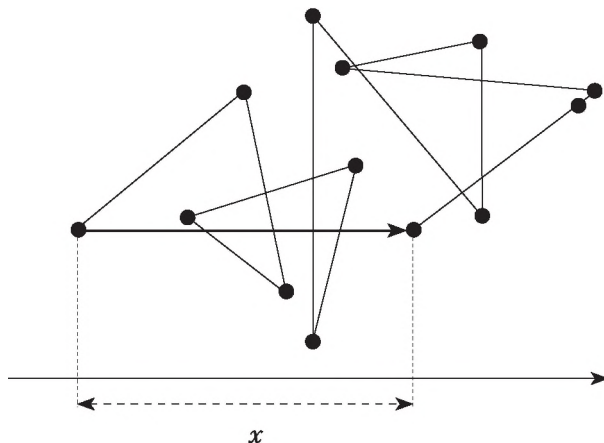


Рис. 8.3. Путь броуновского движения частицы и наблюдаемый сдвиг x за время τ

При использовании статистических законов молекулярно-кинетической теории и модели движущихся в жидкости малых шаров было выведено уравнение (*уравнение Эйнштейна — Смолуховского*), в соответствии с которым среднеквадратичный сдвиг пропорционален времени движения и температуре и обратно пропорционален размеру частицы и вязкости среды:

$$\overline{\Delta x}^2 = 2D\tau = \frac{RT\tau}{N_A 3\pi\eta r}, \text{ или } \overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{\frac{RT\tau}{N_A 3\pi\eta r}},$$

где $D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}$ — коэффициент диффузии; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; N_A — число Авогадро; η — вязкость дисперсионной среды; r — радиус частицы.

Напомним, что диффузией называют самопроизвольное движение растворенного вещества в направлении выравнивания концентраций, приводящее к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы. Коэффициент диффузии обратно пропорционален размеру частиц и вязкости дисперсионной среды и возрастает с повышением температуры. Низкая скорость диффузии в коллоидных растворах по сравнению с истинными определяется именно размерами частиц.

Полученное уравнение связывает среднеквадратичный сдвиг с величинами, поддающимися прямому измерению (временем движения, темпера-

турой, размером частицы, вязкостью среды), и такими фундаментальными величинами молекулярно-кинетической теории, как R — универсальная газовая постоянная и N_A — число Авогадро.

Пример 8.2. Вычислим средний сдвиг частицы радиусом 0,1 мкм в результате броуновского движения в жидкости с вязкостью 10^{-3} Па · с:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{RT\tau}{N_A 3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{8,31 \cdot 298 \cdot 10}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7}}} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ (м)} = 6,6 \text{ (мкм)}.$$

Резюме

В основе количественной теории броуновского движения лежат статистические законы молекулярно-кинетической теории, связывающие вероятность нахождения частицы в определенном объеме дисперсионной среды, выражаемую среднеквадратичным сдвигом, со скоростью диффузии.

8.3.2. Экспериментальные подтверждения количественной теории броуновского движения. Определение постоянной Авогадро

Эйнштейн вывел количественную теорию броуновского движения, однако он сомневался в том, что опыты такой точности можно осуществить.

◀◀ Количественная теория броуновского движения обсуждалась в подпараграфе 8.3.1.

Тем не менее теория Эйнштейна получила блестящие экспериментальные доказательства сначала в опытах Зеддига, подтверждающих зависимость среднеквадратичного сдвига от температуры (1908 г.), затем в экспериментах Сведберга по измерению среднего сдвига в золях золота в зависимости от времени и вязкости среды (1909 г.).

Одним из самых весомых экспериментальных подтверждений теории стало вычисление числа Авогадро по измерениям среднего сдвига частиц определенного размера. В 1908–1913 гг. французский физик Жан Батист Перрен занимался экспериментальным исследованием броуновского движения, вначале даже не зная о работе Эйнштейна в этой области.

Исторический экскурс

Для исследований зависимости интенсивности броуновского движения от радиуса частиц необходимо было получить однородную суспензию с частицами одинакового, точно известного размера. Для получения всего лишь десятых грамма однородных частиц Перрен несколько месяцев центрифугировал гуммигут — вещество, получаемое из сока растений рода *Garcinia*. Полученные частицы имели радиус 0,212 мкм. Наблюдая за их движением, Перрен отмечал и потом зарисовывал в масштабе на листе бумаги положение частиц через равные интервалы времени. Перрен провел сотни опытов с различными частицами в дисперсионных средах разной вязкости.

С помощью микроскопа Перрен наблюдал за движением частиц, измерял средний сдвиг и на основе этих измерений вычислял число Авогадро (к тому времени не имевшее точного количественного значения). При многократном повторении опыта число Авогадро как постоянная величина должно оставаться неизменным в пределах погрешности измерений.

Обсудим возможности определения постоянной Авогадро по данным, полученным при наблюдении броуновского движения.

Измерив среднеквадратичный сдвиг при броуновском движении частичек гуммигута, можно вычислить постоянную Авогадро. Если при температуре 290 К средний сдвиг частиц суспензии гуммигута радиусом 0,212 мкм составил 7,52 мкм за 30 с, то, приняв вязкость среды $\eta = 1,01 \cdot 10^{-3}$ Па · с, получим

$$N_A = \frac{RT\tau}{\Delta x^2 3\pi r \eta} = \frac{8,31 \cdot 290 \cdot 30}{(7,52 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 3 \cdot 3,14 \cdot 0,212 \cdot 10^{-6} \cdot 1,01 \cdot 10^{-3}} \approx 6,4 \cdot 10^{23}.$$

Совпадение полученных значений N_A для огромного количества опытов, а также их согласованность с расчетами из молекулярно-кинетической теории газов являются убедительным свидетельством реального существования молекул и правильности теории, предложенной Эйнштейном. Перрен получил среднее значение N_A несколько выше принятого сегодня, что вполне объяснимо с учетом трудностей эксперимента (в различных опытах он получал величину от $5,5 \cdot 10^{23}$ до $7,2 \cdot 10^{23}$). Вместе с другими классическими опытами Перрена с суспензией гуммигута (по подсчету числа частиц на разной высоте раствора) это были первые экспериментальные определения числа Авогадро.

Принятое ныне значение числа Авогадро составляет примерно $6,02 \cdot 10^{23}$.

► О других опытах Перрена см. в подпараграфе 8.4.3.

Резюме

Экспериментальным подтверждением количественной теории броуновского движения и доказательством существования атомов и молекул явились опыты Ж. Б. Перрена и других исследователей, позволившие вычислить значение числа Авогадро.

8.4. Седиментация

8.4.1. Седиментационная устойчивость

Седиментация (от лат. *sedimentum* — осадок) — это оседание частиц дисперсной фазы. Если плотность дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, то под действием силы тяжести частицы будут оседать. В результате нарушается равномерность распределения частиц по объему (по высоте) системы.

Способность дисперсной системы сохранять неизменным во времени распределение частиц по объему называется *седиментационной устойчивостью*, или устойчивостью к оседанию.

Вследствие седиментации на дне сосуда концентрация частиц увеличивается, а в верхней части уменьшится. Возникает градиент концентраций частиц по высоте, вызывающий диффузию частиц вверх, в сторону меньшей концентрации. Конкуренция потоков седиментации $i_{\text{сед}}$ и диффузии $i_{\text{диф}}$ является решающим фактором в устанавливаемом равновесном распределении частиц по высоте (рис. 8.4).

►► Количественные выражения для потоков седиментации и диффузии приведены в подпараграфе 8.4.3.



Рис. 8.4. Направление потоков диффузии и седиментации в гетерогенной системе

Седиментационная устойчивость определяется дисперсностью системы, т.е. размером частиц.

◄◄ Классификация дисперсных систем по размерам приведена в подпараграфе 1.4.3.

Высокодисперсные системы. Размер частиц менее 10^{-7} м. Поток диффузии преобладает над потоком седиментации ($i_{\text{сед}} \ll i_{\text{диф}}$). Система седиментационно устойчива, диффузия приводит к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда (рис. 8.5, а).

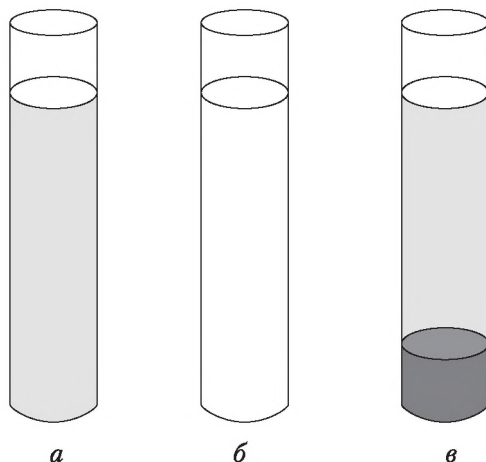


Рис. 8.5. Седиментационная устойчивость гетерогенных систем:
 а — высокодисперсная система; б — среднedisперсная система;
 в — грубодисперсная система

• **Среднedisперсные системы.** Размер частиц 10^{-7} – 10^{-5} м. Потоки седиментации и диффузии приблизительно равны ($i_{\text{сед}} \approx i_{\text{диф}}$). В системе

устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, характерно распределение частиц по высоте сосуда, описываемое гипсометрическим законом (рис. 8.5, б).

►► О седиментационно-диффузионном равновесии и гипсометрическом законе подробнее см. в подпараграфе 8.4.3.

- *Грубодисперсные системы.* Размер частиц более 10^{-5} м (более 0,1 мкм). Поток седиментации больше потока диффузии ($i_{\text{сед}} \gg i_{\text{диф}}$). Система седиментационно неустойчива, происходит быстрое оседание (седиментация) частиц (рис. 8.5, в).

►► Количественное выражение для скорости оседания частиц см. в подпараграфе 8.4.2.

Резюме

Седиментационная устойчивость (устойчивость частиц системы к оседанию) — способность дисперсной системы сохранять неизменным во времени распределение частиц по объему системы.

8.4.2. Скорость оседания частиц под действием силы тяжести

Рассмотрим оседание сферической частицы в жидкой дисперсионной среде (рис. 8.6).

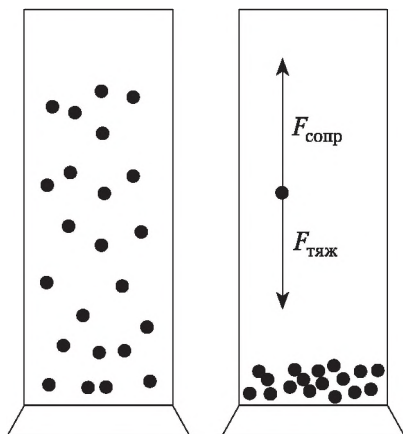


Рис. 8.6. Оседание частицы в жидкости под действием силы тяжести

Сила тяжести, при которой происходит оседание, с учетом выталкивающего действия жидкости (архимедовой силы) равна

$$F_{\text{тяж}} = (m - m_0)g = V(\rho - \rho_0)g = m \frac{\rho - \rho_0}{\rho} g,$$

где m и m_0 — масса частицы и масса вытесненной ею жидкости; g — ускорение свободного падения; V — объем частицы; ρ и ρ_0 — плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Сила вязкого сопротивления среды вязкостью η определяется по закону Стокса:

$$F_{\text{сопр}} = 6\pi r\eta.$$

Если оседание частицы происходит с постоянной скоростью (равнодействующая сил тяжести и вязкого сопротивления равна нулю), то

$$m \frac{\rho - \rho_0}{\rho} g = 6\pi r \eta$$

и скорость оседания выразится уравнением, которое можно записать:

- через массу частицы — $u = \frac{mg}{6\pi r \eta} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}$;
- через размер частицы — $u = \frac{2r^2 g (\rho - \rho_0)}{9\eta}$.

Последнее уравнение для вычисления скорости оседания через размер частицы легко получить из предыдущего (через массу), учитывая, что $\frac{m}{\rho} = V$ и $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Пример 8.3. Оценим скорость и время оседания твердых частиц (например, вулканического пепла) в воздушной среде при 298 К. Примем плотность частиц 2000 кг/м³, размер частиц — 1 мкм, плотность воздуха — 1,0–1,5 кг/м³, вязкость воздуха — 17,2 · 10⁻⁶ Па · с (в реальности вязкость и плотность воздуха зависят от высоты и температуры). Скорость оседания:

$$u = \frac{2 \cdot (10^{-6})^2 \cdot 9,8 \cdot (2000 - 1,2)}{9 \cdot 17,2 \cdot 10^{-6}} = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ (м/с)},$$

что в других единицах соответствует $\approx 0,25$ мм/с = 15 мм/мин = 900 мм/ч = 0,9 м/ч = 21,6 м/сутки.

Тогда время оседания частиц с высоты 8 км составит

$$\tau = \frac{l}{u} = \frac{8000}{21,6} = 370 \text{ (суток)} \approx 1 \text{ (год)}.$$

В реальности из-за атмосферных процессов оседание происходит значительно быстрее.

Зависимость скорости оседания от размера частицы лежит в основе седиментационного анализа суспензий.

►► Метод седиментационного анализа описан в параграфе 8.5.

Резюме

Скорость оседания частиц под действием силы тяжести пропорциональна размеру и массе частиц.

8.4.3. Седиментационно-диффузионное равновесие

Для нахождения закона распределения частиц по высоте исходят из условия седиментационно-диффузионного равновесия, т.е. равенства потоков седиментации и диффузии:

$$i_{\text{сед}} = i_{\text{диф}}$$

Поток седиментации рассчитывают по уравнению

$$i_{\text{сед}} = un = \frac{mg}{6\pi r\eta} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot n,$$

где u — линейная скорость седиментации (скорость оседания частиц); n — число частиц в единице объема (концентрация частиц).

Поток диффузии описывается известным уравнением Фика:

$$i_{\text{диф}} = -D \frac{dn}{dh} = -\frac{RT}{6\pi r\eta N_A} \cdot \frac{dn}{dh},$$

здесь D — коэффициент диффузии; $\frac{dn}{dh}$ — градиент концентрации частиц по высоте h ; R — универсальная газовая постоянная; r — радиус частицы; η — вязкость среды; N_A — постоянная Авогадро.

Приравняв правые части уравнений потоков седиментации и диффузии, поделим переменные и проинтегрируем в пределах от n_0 до n по концентрации и от h_0 до h по высоте (на высоте, равной h_0 , число частиц равно n_0 ; на высоте h число частиц уменьшается и становится равным n):

$$-\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_{h_0}^h \frac{mgN_A}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} dh.$$

В итоге получим выражение седиментационно-диффузионного равновесия, называемое *уравнением Лапласа — Перрена* (это уравнение также известно как *гипсометрический*, или *барометрический, закон*):

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgN_A}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \Delta h,$$

где n_0 и n — концентрация частиц на нулевом уровне h_0 и на высоте h соответственно.

Исторический экскурс

В 1926 г. Ж. Б. Перрен получил Нобелевскую премию по физике «За работу по дискретной природе материи, и в особенности за открытие седиментационного равновесия». В этой серии экспериментов Перрен под микроскопом подсчитывал число частиц на различных уровнях по высоте в капле суспензии гуммигута (микроскоп можно фокусировать на слои, лежащие выше или ниже предыдущего; шаг измерений Перрена составил чуть более одной десятой миллиметра).

◀ Другая серия экспериментов Перрена с суспензией гуммигута описана в подпараграфе 8.3.2.

Проведя тысячи наблюдений, ученый обнаружил, что концентрация частиц в жидкости изменяется по высоте точно в соответствии с предсказаниями теории. Напомним, что в основе теории броуновского движения лежало предположение о том, что частицы смещаются в результате ударов молекул дисперсионной среды. Результаты опытов Перрена были широко признаны как решающее подтверждение существования молекул.

Пример 8.4. Подсчитано число частиц гуммигута на разной высоте в капле суспензии: на высоте 5 мкм обнаружено 100 частиц, на высоте 10 мкм —

87 частиц. Радиус частиц гуммигута — 0,212 мкм, плотность — 1300 кг/м³, температура — 298 К, плотность среды — 1000 кг/м³. Вычислим постоянную Авогадро, выразив в барометрическом законе массу частицы m через плотность ρ и объем частиц $\frac{4}{3}\pi r^3$:

$$N_A = \frac{RT \ln \frac{n_0}{n}}{\frac{4}{3}\pi r^3 g \Delta h (\rho - \rho_0)} = \frac{8,31 \cdot 298 \cdot \ln \frac{100}{87}}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (0,212 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 9,8 \cdot 5 \cdot 10^{-6} (1300 - 1000)} = 5,88 \cdot 10^{23}.$$

Это значение несколько меньше принятого сегодня, но не стоит забывать о погрешности измерений и необходимости статистической обработки серии экспериментов.

С помощью уравнения Лапласа — Перрена удобно вычислять *гипсометрическую высоту* Δh , на которой концентрация частиц уменьшается в определенное количество раз (в 2, 10, 100, 1000, e раз); ее также можно представить, выражая массу частицы m через плотность ρ и объем частиц $\frac{4}{3}\pi r^3$:

$$\Delta h = \frac{RT \ln \frac{n_0}{n}}{mg N_A} \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_0} = \frac{RT \ln \frac{n_0}{n}}{\frac{4}{3}\pi r^3 g N_A (\rho - \rho_0)}.$$

Гипсометрическая высота Δh_e , на протяжении которой концентрация дисперсной фазы уменьшается в e раз, является мерой *термодинамической седиментационной устойчивости* системы (ТСУ):

$$\Delta h_e = \frac{RT \rho}{mg N_A (\rho - \rho_0)}.$$

По умолчанию под гипсометрической высотой подразумевают высоту $\Delta h_{1/2}$, на которой концентрация уменьшается в два раза (табл. 8.1):

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{mg N_A} \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_0}.$$

Таблица 8.1

Гипсометрическая высота для различных систем

Система	Диаметр частиц, нм	Гипсометрическая высота $\Delta h_{1/2}$
Золь золота	1,86	215 м
	8,35	2,5 м
	186	$2 \cdot 10^{-5}$ м (0,2 мкм)
Растворы ВМС		≈ 20 м

Пример 8.5. Оценим высоту, на которой концентрация кислорода в воздухе уменьшится вдвое. Для оценочных расчетов примем температуру 298 К, плотность кислорода и воздуха примерно равными (в атмосфере температура и плотность уменьшаются с высотой) и заменим в уравнении для вычисления

гипсометрической высоты произведение mN_A , где m — масса молекулы кислорода, на молекулярную массу кислорода $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль:

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{mgN_A} \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_0} \approx \frac{RT \ln 2}{Mg} \approx \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 0,69}{32 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8} \approx 5,5 \cdot 10^3 \text{ (м)} \approx 5,5 \text{ (км)}.$$

Резюме

Седиментационно-диффузионное равновесие описывается уравнением Лапласа — Перрена (это уравнение также известно как гипсометрический, или барометрический, закон), отражающим распределение частиц по высоте.

8.5. Седиментационный анализ

8.5.1. Седиментационный анализ в гравитационном поле

Седиментационный анализ в гравитационном поле — метод определения размеров частиц и дисперсного состава системы по скорости оседания — применим для систем с размерами частиц 1—100 мкм.

В лабораторной практике задача сводится к измерению скорости оседания; чаще всего применяют способ, основанный на взвешивании осадка в процессе его накопления. *Размер отдельных частиц* вычисляют, измеряя время, за которое частица оседает на фиксированную высоту. Выразим размер частиц из уравнения, описывающего скорость оседания под действием силы тяжести.

◀◀ Выражение для скорости оседания частиц под действием силы тяжести получено в подпараграфе 8.4.2.

Поскольку все входящие в него величины, кроме u , для условий опыта постоянны, оно может быть преобразовано следующим образом:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}} \cdot \sqrt{u} = K\sqrt{u} = K\sqrt{\frac{h}{\tau}},$$

где постоянная часть K есть константа для данных условий опыта, а скорость u может быть определена как путь, пройденный частицей (высота h), деленный на время оседания τ .

Поскольку реальные системы редко бывают монодисперсными, встает вопрос о доле частиц разных размеров.

◀◀ О классификации систем на моно- и полидисперсные см. в подпараграфе 1.4.3.

Используя зависимость массы осадка от времени оседания, вычисляют массовую долю каждой фракции и делают вывод о преимущественном размере частиц. Этот метод используется для определения дисперсного состава измельченных материалов, почв, суспензии или эмульсий.

▶▶ На практике с методом седиментационного анализа суспензий в поле силы тяжести вы познакомитесь при выполнении лабораторной работы 6 «Седиментационный анализ суспензии» (см. параграф 11.6).

Резюме

Седиментационный анализ в гравитационном поле — метод определения размера частиц и дисперсного состава системы по скорости оседания.

8.5.2. Седиментационный анализ в центробежном поле

В отличие от грубодисперсных, частицы высокодисперсных систем под действием силы тяжести практически не оседают или оседают очень медленно.

◀ Основы седиментационного анализа в гравитационном поле описаны в подпараграфе 8.5.1.

Однако, заменяя действие гравитационного поля действием центрифуги с большим центробежным ускорением, можно осадить такие частицы намного быстрее. Например, частицы размером 0,8 мкм оседают в водной среде под действием силы тяжести на глубину 0,1 м почти за трое суток. В лабораторной центрифуге со скоростью вращения около 600 об/мин эти же частицы осядут менее чем за секунду. Очевидно, что увеличение скорости вращения центрифуги позволит наблюдать за осаждением частиц самых малых размеров. По аналогии с ультрамикроскопом, позволяющим различать частицы высокодисперсных систем, ультрафильтрацией — методом очистки фильтрованием под давлением через пористую мембрану, способную задерживать частицы размером менее 0,1 мкм, и т.д. центрифуга для осаждения высокодисперсных систем и коллоидных растворов получила название ультрацентрифуги.

Исторический экскурс

Первые ультрацентрифуги сконструировал и применил для исследований высокодисперсных систем шведский ученый Т. Сведберг. Скорость вращения в них достигала 10 000 об/мин и развивалось ускорение 5000g.

В 1926 г. Сведбергу была присуждена Нобелевская премия по химии «За работы в области дисперсных систем». В своей нобелевской лекции Сведберг, сделав обзор технических и теоретических проблем, связанных с его работой, описал большое потенциальное значение, какое, по его мнению, будет иметь ультрацентрифуга для прогресса во многих областях, включая медицину, физику, химию и промышленность. В новой лаборатории физической химии, специально построенной для Сведберга шведским правительством, он провел долгие годы, совершенствуя конструкцию и возможности ультрацентрифуги.

Скорость центрифугирования современных ультрацентрифуг достигает 130 000 об/мин, и при этом создается ускорение до 10^6 – 10^7g , что позволяет разделять и анализировать частицы размерами менее 100 нм.

Вопросы практики

В биохимии и медицине ультрацентрифуги сегодня применяются для разделения и выделения белков, липопротеинов, ДНК, РНК, субклеточных фракций и вирусов, в исследованиях в области белкового и генетического анализа.

Процесс оседания частиц во время вращения при ультрацентрифугировании наблюдают с помощью специальных оптических систем, измеряя путь, проходимый частицей в направлении от центра вращения.

При ультрацентрифугировании (рис. 8.7) происходит ускоренное оседание частиц под действием центробежной силы $F_{\text{центр}} = m \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \omega^2 x$. Здесь

$m \frac{\rho - \rho_0}{\rho}$ — масса оседающей частицы с учетом архимедовой поправки на выталкивающую силу жидкости; $\omega^2 x$ — центробежное ускорение; x — возрастающее расстояние от центра вращения до оседающей частицы. Линейная скорость частицы $dx/d\tau$ увеличивается. Угловая скорость $\omega = 2\pi\nu$ остается постоянной и определяется частотой вращения ν (оборотов в секунду).

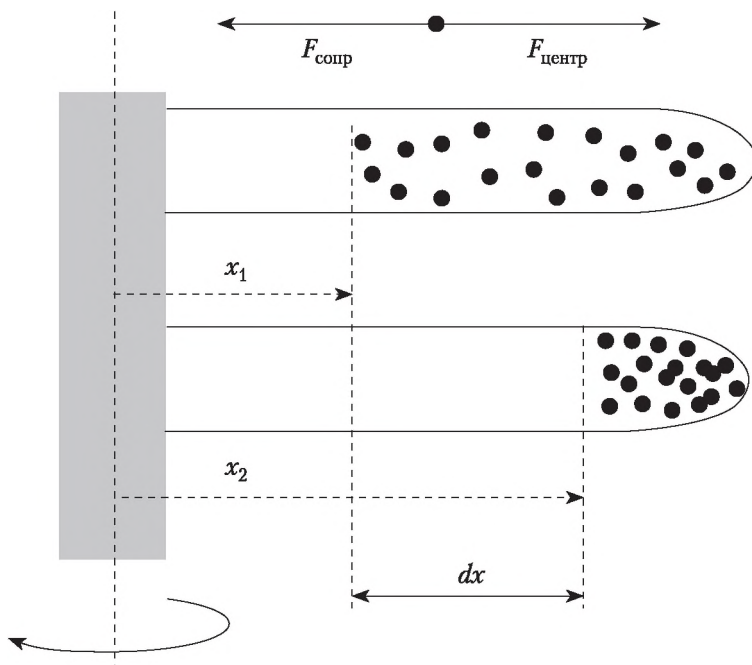


Рис. 8.7. Оседание частицы при ультрацентрифугировании

В ходе центрифугирования сила тяжести, действующая на частицу, значительно меньше центробежной силы, поэтому можно считать, что частица оседает исключительно под действием центробежной силы. Ей противодействует сила вязкого сопротивления дисперсионной среды $F_{\text{сопр}} = 6\pi r\eta \frac{dx}{d\tau}$.

В состоянии равновесия равнодействующая сил равна нулю. Приняв равновесие между центробежной силой и силой вязкого сопротивления, получим

$$m \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \omega^2 x = 6\pi r\eta \frac{dx}{d\tau}.$$

Учитывая, что коэффициент диффузии $D = RT/(6\pi\eta N_A)$, разделим переменные и проинтегрируем это уравнение от x_1 до x_2 по расстоянию от центра вращения до частицы и, соответственно, от 0 до τ по времени (x_1 — расстояние от центра вращения до частицы в нулевой момент времени, x_2 — через τ секунд):

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{mN_A D}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot \omega^2 \int_0^\tau d\tau;$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{mN_A D \omega^2}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot \tau.$$

Это уравнение используется для определения молекулярной массы ВМС методом ультрацентрифугирования.

►► Определение молекулярной массы ВМС методом ультрацентрифугирования описано в подпараграфе 8.5.3.

Кроме того, полученное уравнение позволяет вычислить размер (радиус) частиц сферической формы, выразив массу частицы через плотность и объем ($m = V\rho = 4/3\pi r^3\rho$) и используя выражение для коэффициента диффузии $D = RT/(6\pi\eta N_A)$:

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

Резюме

При ультрацентрифугировании происходит ускоренное оседание частиц под действием центробежной силы, что во много раз увеличивает скорость седиментации.

8.5.3. Определение молекулярной массы белков методом ультрацентрифугирования

В результате сделанных Т. Сведбергом открытий ультрацентрифуга стала главным и постоянно совершенствуемым инструментом биохимических исследований. В отличие от громоздких первых ультрацентрифуг сегодня выпускаются и массово применяются настольные ультрацентрифуги.

◄◄ Об ультрацентрифуге см. в подпараграфе 8.5.2.

По скорости оседания частиц в ультрацентрифуге в биохимических исследованиях определяют молекулярную массу высокомолекулярных соединений или биологических объектов. Входящее в полученное в предыдущем подпараграфе уравнение $\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{mN_A D \omega^2}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot \tau$ произведение массы частицы на число Авогадро (mN_A) представляет собой искомую молекулярную массу M :

$$M = \frac{RT}{D} \cdot \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{\omega^2 \tau} \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_0}.$$

В этом уравнении $\ln x_2/x_1$ соответствует скорости оседания $dx/d\tau$ (это следует из вывода уравнения в подпараграфе 8.5.2); отношение скорости оседания к ускорению $\omega^2 x$ называют *коэффициентом седиментации* S :

$$S = \frac{dx}{d\tau} \cdot \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{\omega^2 x}.$$

Коэффициент седиментации S — важнейшая характеристика, используемая при определении молекулярной массы полимеров и белков:

$$M = \frac{RTS}{D} \cdot \frac{\rho}{\rho - \rho_0}.$$

При изучении молекулярных масс биологических объектов методом центрифугирования значения плотности частиц ρ определить затруднительно, поэтому для удобства пользования вводится понятие парциального удельного объема частицы $v = V/m$ (по сути, это величина, обратная плотности), значения v приводятся в специальной научной литературе. Тогда уравнение для определения молекулярных масс ВМС и биологических объектов принимает вид

$$M = \frac{RTS}{D} \cdot \frac{1}{1 - v\rho_0}.$$

Коэффициент диффузии D и коэффициент седиментации S одинаково зависят от формы и степени сольватации частиц, что делает метод применимым для систем, содержащих частицы, значительно отличающиеся по форме от сферических или сильно сольватированные. Коэффициент седиментации обычно имеет порядок 10^{-13} , размерность [с], эту величину называют «сведберг» в честь Теодора Сведберга. Часто молекулярную массу таких объектов выражают через коэффициент седиментации.

Резюме

Определение молекулярной массы ВМС методом ультрацентрифугирования основано на ускоренном оседании частиц в центробежном поле. Важнейшей характеристикой, используемой при определении молекулярной массы полимеров и белков, является коэффициент седиментации.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем обусловлены броуновское движение, осмос, диффузия в коллоидных растворах?
2. Укажите, как изменится осмотическое давление золя при укрупнении частиц в 10 раз.
3. Укажите, как изменится скорость диффузии золя при укрупнении частиц в 10 раз.

4. Укажите, как изменится величина среднеквадратичного сдвига частиц золя при укрупнении частиц в 10 раз.
5. Являются ли грубодисперсные системы седиментационно устойчивыми?
6. Как экспериментально определяют размер частиц?
7. Почему седиментационный анализ в гравитационном поле не применим к высокодисперсным системам?
8. Как определяют молекулярную массу в высокодисперсных системах?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 8 рекомендуется выполнить задания, приведенные в практикуме (см. параграфы П.7 и П.8), и лабораторную работу 6 «Седиментационный анализ суспензии» (см. параграф Л.6).

8.1. Проанализируйте зависимость молекулярно-кинетических свойств от размеров частиц и объясните экспериментальные сложности их изучения в дисперсных системах.

8.2. Найдите информацию о других методах изучения размеров частиц, кроме тех, которые рассмотрены в данной главе.

8.3. Сравните границы применения различных методов определения размеров частиц, в том числе методов, изученных вами самостоятельно.

8.4. Используя дополнительные источники информации, выясните, почему закон седиментационно-диффузионного равновесия (уравнение Лапласа — Перрена) называют барометрическим, или гипсометрическим, законом.

8.5. Подберите биографические материалы об А. Эйнштейне, о Ж. Б. Перрене, Т. Сведберге.

Список дополнительной литературы

1. *Бородин, А. Н.* Справочник по броуновскому движению. Факты и формулы / А. Н. Бородин, П. Салминен. — СПб. : Лань, 2000.
2. *Гамаюнов, Н. И.* Осмотические и электрокинетические явления в открытых системах : монография / Н. И. Гамаюнов, С. Н. Гамаюнов. — Тверь : Редакционно-издательский центр Тверского государственного технического университета, 2013.
3. *Демченко, П. Ф.* Стохастическая динамика природных объектов. Броуновское движение и геофизические приложения / П. Ф. Демченко, А. В. Кислов. — М. : ГЕОС, 2010.
4. *Морозов, А. Н.* Необратимые процессы и броуновское движение / А. Н. Морозов. — М. : Изд-во МГТУ, 1997.
5. *Остерман, Л. А.* Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. Электрофорез и ультрацентрифугирование : практ. пособие / Л. А. Остерман. — М. : Наука, 1981.
6. *Сказка, В. С.* Седиментационно-диффузионный анализ полимеров в растворе: проблемы конформационного анализа макромолекул / В. С. Сказка ; под ред. С. Я. Френкеля. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1985.
7. *Ходаков, Г. С.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г. С. Ходаков, Ю. П. Юдкин. — М., 1981.

Глава 9

ЛИОФИЛЬНЫЕ И СТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

После изучения главы 9 студент должен:

знать

- особенности лиофильных дисперсных систем и их виды;
- различие лиофильных и лиофобных дисперсных систем;
- закономерности образования и свойства растворов ВМС как объектов коллоидной химии;
- особенности строения и классификацию ПАВ;
- сходство и различие свойств растворов ВМС и растворов низкомолекулярных соединений и дисперсных гетерогенных систем;
- влияние внешних условий на растворение ВМС;
- влияние строения молекулы ВМС на способность к растворению;
- влияние pH раствора на структуру ВМС-полиэлектролита и физико-химические свойства раствора;
- причину зависимости вязкости растворов ВМС от концентрации раствора;
- различие коллоидных и неколлоидных ПАВ;
- строение мицеллы коллоидных ПАВ;
- причины образования, виды и основные свойства структурированных систем;
- сходство и различие между гелями и студнями;
- почему структурированные системы проявляют свойства и жидкостей, и твердых тел;
- сущность явлений синерезиса и тиксотропии;

уметь

- экспериментально определять степень набухания ВМС;
- оценивать влияние растворителя на степень набухания ВМС;
- определять молекулярную массу ВМС по вязкости растворов;
- определять изоэлектрическую точку ВМС-полиэлектролитов экспериментальными методами;
- объяснять изменение физико-химических свойств растворов ВМС в зависимости от pH;
- описывать строение мицеллы ПАВ;
- определять критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ различными физико-химическими методами;
- объяснять моющее действие ПАВ;

владеть

- специальной терминологией, связанной с понятиями лиофильных и структурированных систем;
- навыками описания физико-химических свойств коллоидных ПАВ;
- навыками описания физико-химических свойств растворов ВМС в зависимости от pH;
- методами определения изоэлектрической точки ВМС-полиэлектролита.

Изучив эту главу, вы:

- узнаете об особенностях лиофильных дисперсных систем;
- узнаете о закономерностях образования и свойствах растворов ВМС;
- научитесь определять молекулярную массу ВМС и находить изоэлектрическую точку полиэлектролита;
- узнаете о коллоидных ПАВ и сможете определять критическую концентрацию мицеллообразования;
- научитесь описывать моющее действие ПАВ;
- познакомитесь со свойствами структурированных систем.

Знания и умения, которые необходимы для освоения этой главы

Мы предполагаем, что читатель:

- овладел понятиями: гетерогенность, дисперсность, адсорбция, смачивание;
- изучил оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем;
- знает строение и свойства органических соединений.

Если вы не уверены в достаточном знании этих вопросов, советуем обратиться к материалам предыдущих глав и учебным пособиям по органической, общей и физической химии.

9.1. Лиофильные дисперсные системы. Общая характеристика

Лиофильными дисперсными системами (лиофильными коллоидами) называют системы с интенсивным (в отличие от лиофобных) взаимодействием между дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В результате поверхность частиц дисперсной фазы оказывается сильно сольватированной; граница раздела фаз выражена недостаточно четко (размыта).

◄◄ Деление дисперсных систем на лиофильные и лиофобные рассматривалось в подпараграфе 1.4.4.

Интенсивное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой приводит к существенному снижению удельной поверхностной энергии — в сотни раз по сравнению с лиофобными системами. Как следствие, лиофильные системы:

- образуются самопроизвольно, без затрат внешней энергии, например при самопроизвольном диспергировании (растворении) твердых тел или жидкостей в воде;
- высокодисперсны и при этом отличаются высокой устойчивостью (агрегативной и седиментационной), не требуя дополнительной стабилизации.

◄◄ О классификации дисперсных систем на высоко-, средне- и грубодисперсные см. в подпараграфе 1.4.3. Устойчивость дисперсных систем обсуждалась в параграфе 4.1.

Образование лиофильных систем характерно для случаев, когда одна из фаз (будущая дисперсная фаза) состоит из дифильных молекул. Под дифильностью понимают свойство одной части молекулы по отношению к дисперсионной среде быть лиофильной, а другой части — лиофобной.

Затраты энергии на образование новой поверхности компенсируются выигрышем свободной энергии за счет сольватации, а также за счет повышения энтропии при включении образовавшихся частиц в броуновское движение.

◄◄ О броуновском движении см. в параграфе 8.3.

Перечислим типичные лиофильные дисперсные системы.

1. *Ассоциативные (мицеллярные) растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (коллоидных ПАВ)*. Подчеркнем, что не все растворы ПАВ относятся к лиофильным дисперсным системам, ПАВ могут образовывать не только коллоидные, но и истинные растворы.

►► Коллоидные ПАВ подробно описаны в параграфе 9.3.

В растворах коллоидных ПАВ по мере увеличения концентрации образуются ассоциаты — мицеллы, строение которых отличается от мицелл лиофобных золей.

◄◄ Строение мицеллы лиофобного золя обсуждалось в параграфе 2.5.

►► Строение мицеллы в растворе коллоидного ПАВ и процесс мицеллообразования будут рассмотрены в подпараграфе 9.3.2.

Именно коллоидные ПАВ благодаря мицеллообразованию находят широкое применение в качестве моющих средств, эмульгаторов и т.д. Типичным примером коллоидных ПАВ являются мыла, другие коллоидные ПАВ описаны в параграфе 9.3.

2. *Критические эмульсии*. Они образуются самопроизвольно вблизи критической температуры смешения двух ограниченно смешивающихся жидкостей, когда поверхностное натяжение на границе раздела фаз мало и для эмульгирования достаточно теплового движения молекул. В критической эмульсии стремление к коалесценции (слиянию капель) уравновешивается стремлением обеих жидкостей равномерно распределиться по объему системы. Критические эмульсии существуют лишь в узком интервале температур.

Пример 9.1. Примером критической эмульсии является система «вода — фенол» вблизи температуры 65,9°C (критическая температура смешения). При более низких температурах вода и фенол образуют обычную лиофобную эмульсию, которая термодинамически неустойчива и без добавления стабилизатора быстро разрушается. Уточним, что в критической эмульсии дисперсионной средой и дисперсной фазой являются не вода и фенол, а два несмешивающихся расслаивающихся раствора — раствор фенола в воде и раствор воды в феноле; при интенсивном перемешивании именно они образуют эмульсию.

3. *Водные дисперсии бентонитовых глин*. Бентонитовые глины состоят из минералов группы монтмориллонита, которые благодаря химическому составу поверхности имеют высокое сродство к воде. Монтмориллонитами (от названия французского города *Montmorillon*) называют минералы с переменным химическим составом



Кристаллическая решетка этих минералов образует слоистую структуру в виде пластинок толщиной 0,92 нм и длиной до 1000 нм с высокой удельной поверхностью (до 800 м²/г), связанных между собой обменными катионами Na, Ca, Mg и K. При контакте с водой в процессе гидратации сила связей между пластинками уменьшается, они раздвигаются вплоть до образования свободнодисперсной системы.

Вопросы практики

В современной промышленности бентонитовые глины используются при приготовлении буровых и строительных растворов, для изготовления формовочных смесей в металлургии, средств очистки нефтепродуктов, а также в качестве сырья для производства тепло- и гидроизоляционных материалов.

При использовании в качестве бурового раствора текучий бентонит проникает под давлением в пористые участки грунта внутри скважины, пластинки бентонита ориентируются в пространстве в одном направлении параллельно друг другу и создают покрытие, укрепляя стенки скважины. Это позволяет производить работы в сложных геологических условиях.

При применении бентонитовых глин в качестве гидроизоляционных материалов используется свойство увеличения общего объема глины в ограниченном пространстве, при этом образуется плотная структура, препятствующая дальнейшему проникновению жидкости.

Бентонитовые глины самопроизвольно диспергируются в водной среде, при набухании увеличиваются в объеме примерно в 15 раз, образуя структурированную систему, обладающую тиксотропными свойствами.

►► О структурированных системах см. в параграфе 9.4, в частности об их тиксотропных свойствах — в подпараграфе 9.4.2.

4. *Растворы высокомолекулярных соединений.* Отметим, что отнесение растворов ВМС, традиционно называемых лиофильными коллоидами, к лиофильным дисперсным системам является *условным*. В современной коллоидной химии растворы ВМС не относят к лиофильным дисперсным системам, несмотря на то что они обладают перечисленными выше свойствами (самопроизвольное образование, устойчивость, размеры частиц). Растворы ВМС являются лиофильными, но не дисперсными, т.е. не гетерогенными системами в строгом понимании этого слова, занимая особое место в коллоидной химии, что и будет раскрыто в следующем параграфе.

Резюме

Лиофильные системы (растворы коллоидных ПАВ, критические эмульсии, водные дисперсии минералов и растворы ВМС) обладают высокой устойчивостью, высокодисперсны, образуются самопроизвольно.

9.2. Растворы высокомолекулярных соединений

9.2.1. Коллоидная химия высокомолекулярных соединений

Исторически именно растворы высокомолекулярных соединений были первыми объектами коллоидной химии и классифицировались как лио-

фильные коллоидные системы, однако в связи с гомогенностью и термодинамической устойчивостью растворы ВМС одно время предлагалось исключить из рассмотрения в коллоидной химии.

◄◄ Некоторые исторические моменты возникновения коллоидной химии описаны в параграфе 1.1.

В растворе ВМС макромолекула является аналогом коллоидной частицы в золе. При этом в золе частица и дисперсионная среда находятся в разных фазах; между ними есть граница раздела с избытком энергии, определяющая поверхностные свойства.

◄◄ Об особых свойствах границы раздела фаз см. в подпараграфе 1.2.2.

Длина макромолекул ВМС достаточно велика — от нескольких десятков до тысяч нанометров и более (это зависит от числа мономерных единиц в цепи: выпрямленные молекулы крупных белков в длину составляют 100–200 нм, а молекулы ДНК, по некоторым данным, достигают нескольких метров). В то же время диаметр остается в пределах молекулярных размеров (десятые доли нанометра). При этом самостоятельную фазу такая молекула не образует и, несмотря на «коллоидные» размеры, поверхности раздела со средой не имеет, а следовательно, не имеет избытка поверхностной энергии и вытекающих из этого поверхностных свойств.

◄◄ О коллоидном состоянии вещества см. в подпараграфах 1.1.2 и 1.1.3.

Можно сказать, что растворы ВМС как объект коллоидной химии обладают признаком дисперсности, но не обладают признаком гетерогенности.

Вместе с тем многие свойства растворов ВМС ближе к свойствам дисперсных систем, чем к свойствам истинных растворов низкомолекулярных соединений, а при определенных условиях в растворах ВМС проявляются черты гетерогенности, например при образовании плотных глобул (рис. 9.1) и ассоциатов макромолекул.

Сегодня признано, что растворы ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов, а также присущими только им специфическими свойствами.

Так же как и истинные, растворы ВМС образуются самопроизвольно, они термодинамически устойчивы, гомогенны.

Размер молекул ВМС сопоставим с размерами высоко- и среднedisперсных систем (десятки и сотни нанометров), поэтому их растворы проявляют все свойства дисперсных систем, обусловленные размером (оптические и молекулярно-кинетические свойства): рассеивают свет, опалесцируют, для них характерны эффект Тиндаля, броуновское движение, низкая скорость диффузии, малое осмотическое давление. При определенных условиях ВМС могут быть подвергнуты электрофорезу и седиментации.

◄◄ Оптические свойства дисперсных систем описаны в гл. 3, молекулярно-кинетические — в гл. 8, электрокинетические — в гл. 5.

Кроме того, ВМС способны к набуханию и студнеобразованию.

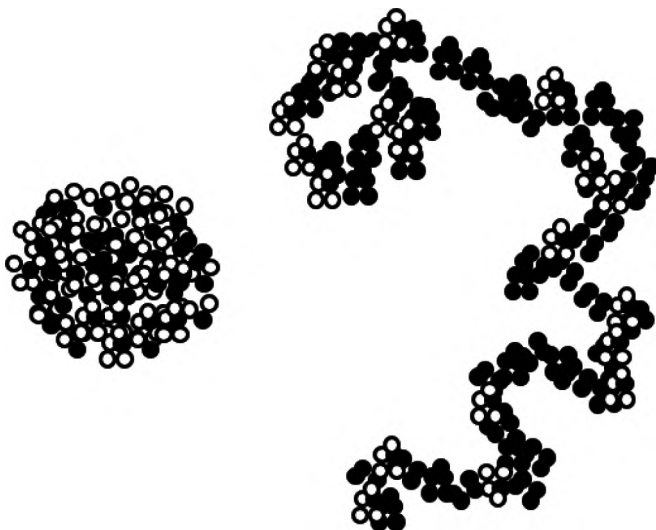


Рис. 9.1. Две конформации полимера — клубок и глобула

►► О набухании ВМС см. в подпараграфе 9.2.3, о студнеобразовании — в подпараграфе 9.4.2.

Резюме

Растворы ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов, а также присущими только им специфическими свойствами.

9.2.2. Особенности строения молекул высокомолекулярных соединений

К высокомолекулярным соединениям (полимерам) относят вещества природного и искусственного происхождения с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов г/моль.

Натуральные ВМС, или биополимеры, — это белки (казеин, желатин, яичный альбумин), нуклеиновые кислоты, полисахариды (целлюлоза, крахмал), натуральный каучук, шерсть, шелк, природные смолы, слюда, асбест.

Синтетические ВМС — это полимеры, получаемые в результате химического синтеза (синтетические каучуки, полиэтилен, полипропилен, полиакрилаты, фенолформальдегидные смолы).

Атомы или атомные группы в макромолекуле ВМС могут располагаться в виде:

- 1) открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов (такие полимеры называют линейными, рис. 9.2, а);
- 2) цепи с разветвлением (разветвленные полимеры, рис. 9.2, б);
- 3) трехмерной сетки (сшитые или сетчатые полимеры, рис. 9.2, в).

Зависимость физико-химических свойств раствора от геометрической формы макромолекул является характерной особенностью ВМС (в химии

низкомолекулярных соединений связь формы молекул и свойств раствора, как правило, не рассматривается). От химической природы и строения полимера зависят его эластичность и гибкость (возможность вращения звеньев цепи вокруг оси химической связи, изгиб самих связей), а также способность к растворению. Способность ВМС к растворению изначально определяется возможностью молекул растворителя внедриться между макромолекулами.

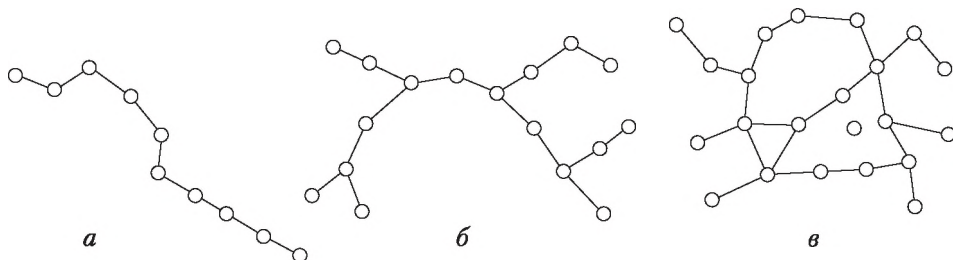


Рис. 9.2. Линейная (а), разветвленная (б) и сетчатая (в) структуры макромолекул ВМС

►► Процесс растворения ВМС подробно описан в подпараграфе 9.2.3.

Линейные полимеры образуются из бифункциональных молекул мономера. Линейная структура макромолекулы характерна для натуральных каучуков, регулярного полиэтилена, целлюлозы, некоторых белков, нуклеиновых кислот, поливинилхлорида, полиамидных смол. Высокая степень ориентации молекул друг относительно друга приводит к возникновению большого числа межмолекулярных связей и плотной упаковке. Такое строение объясняет высокую прочность полимеров, а также вязкость их растворов и расплавов.

►► О вязкости растворов ВМС см. в подпараграфе 9.2.4.

Молекулы линейного полимера могут находиться в выпрямленном состоянии (полифенилены, полиацетилены), свертываться в спираль (амилоза, нуклеиновые кислоты, пептиды) или в клубок (глобулярные белки). В зависимости от формы макромолекулы линейные полимеры могут значительно различаться по свойствам, но они имеют ряд общих свойств, которые отличают их от полимеров с иной геометрической формой молекул. Линейные полимеры могут образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и пленки, они способны к большим деформациям; сравнительно легко растворяются в подходящих растворителях с образованием вязких растворов. Этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением, а также гибкостью макромолекул.

При синтезе *разветвленных полимеров* образуются боковые ответвления от основной цепи. Это происходит при определенных условиях в ходе синтеза, если функциональность исходного мономера больше двух. Длина ответвления может быть соизмерима с длиной основной цепи. Разветвлен-

ную структуру имеют фенолформальдегидные смолы, крахмал, полиэтилен высокого давления. Молекулы разветвленных полимеров менее гибкие, сами полимеры менее эластичны, менее прочны и в целом труднее растворимы, чем линейные, однако при одинаковом химическом составе и молекулярном весе растворимость разветвленных полимеров выше растворимости линейных.

Прочность разветвленных полимеров и вязкость их растворов зависят от степени и типа разветвления. Чем меньше разветвлений в макромолекуле, тем ближе свойства полимера к свойствам линейных ВМС. Увеличение числа разветвлений снижает асимметрию молекул, затрудняет образование межмолекулярных связей, что ведет к снижению прочности полимера и уменьшению вязкости его растворов.

Образование *сетчатых структур* происходит, например, в процессе вулканизации, когда каучук превращается в резину, или при затвердевании эпоксидных смол. Сетчатые полимеры резко отличаются по свойствам от линейных и разветвленных. Это связано с наличием прочных химических связей между макромолекулами, число которых определяет их свойства. Сильно сшитые полимеры практически неспособны к эластическим деформациям и нерастворимы.

Резюме

В зависимости от строения макромолекул различают линейные, разветвленные и сетчатые полимеры. Благодаря гибкости макромолекул линейные полимеры способны к большим деформациям, сравнительно легко растворяются в подходящих растворителях. При переходе от линейной структуры к разветвленной и сетчатой эти свойства становятся менее выраженными. Зависимость физико-химических свойств раствора от геометрической формы макромолекул является характерной особенностью ВМС.

9.2.3. Растворение высокомолекулярных соединений

ВМС растворяется не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, и практически не растворяется в «плохом». Для пары «ВМС — растворитель» действует правило полярности: для ВМС полярного строения «хорошим» будет полярный растворитель (желатин — вода), неполярные ВМС лучше растворяются в неполярных жидкостях (каучук в бензоле).

Растворение ВМС отличается от растворения низкомолекулярных соединений, его описывают с использованием термина *набухание*. Растворение ВМС является самопроизвольным термодинамически выгодным процессом.

В процессе набухания ВМС можно выделить *четыре стадии* (рис. 9.3); в зависимости от растворителя, пространственной структуры полимера, температуры и ряда других факторов процесс может остановиться на любой из них.

Первая стадия отвечает существованию двух фаз: «ВМС» и «растворитель».

На *второй стадии* молекулы растворителя проникают в полимер, раздвигая цепи и увеличивая его массу и объем. Важную роль здесь играют

структура полимера и гибкость его цепей. Следует подчеркнуть, что это не простое механическое вхождение молекул ВМС в пустоты полимера, а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное сольватацией макромолекул. Существуют фазы «ВМС + растворитель» и «растворитель». Этой стадии соответствует экзотермический тепловой эффект.

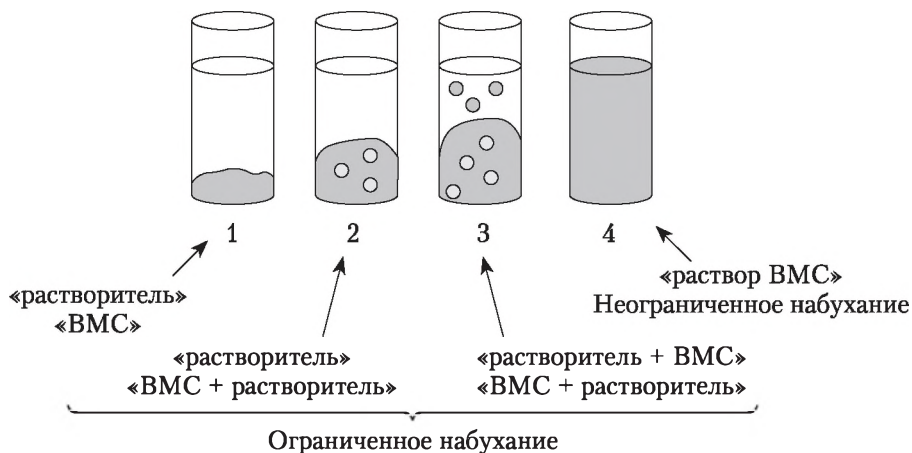


Рис. 9.3. Четыре стадии процесса набухания

Третьей стадии соответствует переход макромолекул ВМС в фазу растворителя; как правило, он происходит очень медленно. Можно выделить фазы «ВМС + растворитель» и «растворитель + ВМС». В результате диффузии ВМС и увеличения количества конформаций макромолекул возрастает энтропия системы.

Если набухание прекращается на второй или третьей стадии, говорят об ограниченном набухании ВМС. Ограниченно набухший полимер (структурированная система) называется *студнем*.

►► Свойства структурированных систем рассмотрены в параграфе 9.4.

Четвертая стадия отвечает образованию гомогенного раствора ВМС, набухание в этом случае неограниченно.

Количественной мерой набухания является *степень набухания* α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где m_0 , V_0 — масса и объем сухого полимера; m , V — масса и объем набухшего полимера.

В случае ограниченного набухания масса m или объем V и степень набухания α достигают постоянных предельных значений и далее не меняются (рис. 9.4, а); в случае неограниченного набухания m , V и α после достижения максимальных значений уменьшаются (рис. 9.4, б) за счет растворения полимера.

При набухании объем и масса полимера могут увеличиться в 10–15 раз, т.е. $\alpha = 10 \div 15$; в отдельных случаях степень набухания может достигать значительно больших значений — до 200 (рис. 9.5).

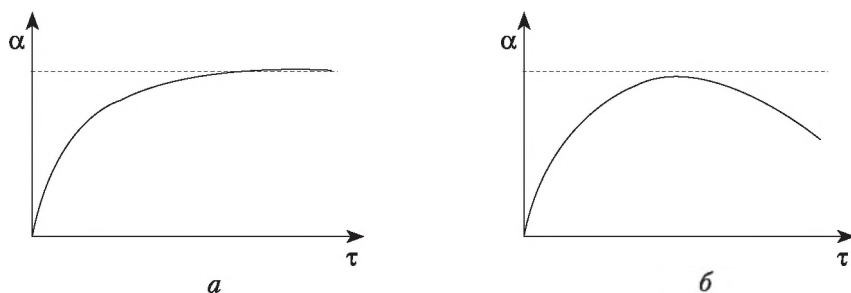


Рис. 9.4. Кинетические кривые ограниченного (а) и неограниченного (б) набухания



Рис. 9.5. Сухие гранулы полимера и те же гранулы после набухания¹

Как правило, набухание является экзотермическим процессом. Тепловой эффект, сопровождающий процесс набухания, называют *теплотой набухания*. На этапе сольватации макромолекул происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$), на следующем этапе выделение тепла становится меньше, но в результате диффузии ВМС и увеличения количества конформаций макромолекул в растворенном состоянии энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$). В связи с экзотермичностью процесса повышение температуры может снизить степень набухания, но увеличивает скорость растворения ВМС. Именно поэтому при приготовлении раствора желатина его сначала замачивают на несколько минут в холодной воде, а лишь затем нагревают.

Влияние растворителя на растворение ВМС связано с изменением пространственной формы макромолекул (конформациями); при этом макромолекула может распрямляться, скручиваться в рыхлый клубок или плотную глобулу (см. рис. 9.1). Форма молекул ВМС может изменяться при замене растворителя, а в случае ВМС-полиэлектролитов, таких как белки, — при изменении pH.

►► О свойствах ВМС-полиэлектролитов см. в подпараграфе 9.2.5.

Например, при замене бензола, «хорошего» растворителя каучука, на воду, «плохой» растворитель, молекулы образуют плотно скрученные глобулы сферической формы, раствор приобретает признаки гетерогенности. Водный коллоидный раствор каучука называется *латексом*.

¹ URL: http://www.gidrogel.ru/images/granul_sw_2007.jpg

◀◀ Изображение частиц латекса см. на рис. 1.8 в параграфе 1.4.

При добавлении к водному раствору ВМС некоторого количества электролитов (солей) происходит выделение ВМС из раствора — *высаливание*, внешне проявляющееся как коагуляция, но принципиально отличающееся по механизму. Высаливание не подчиняется правилу Шульце — Гарди, для высаливания требуются большие количества электролита.

◀◀ Правило Шульце — Гарди описано в подпараграфе 4.4.4.

Порог высаливания — концентрация электролита в растворе, вызывающая эффект высаливания, его размерность — [моль/л], в отличие от порога коагуляции солей электролитами — [ммоль/л]. Высаливание объясняют уменьшением растворимости ВМС, поскольку ионы электролита связывают полярные молекулы растворителя, вытесняя из него макромолекулы. Высаливающее действие ионов уменьшается в лиотропных рядах вместе со способностью связывать растворитель.

◀◀ Лиотропные ряды ионов приведены в подпараграфе 4.3.3.

Вопросы практики

Явление высаливания лежит в основе одного из методов разделения и осаждения белков. Для высаливания белков используют соли щелочных и щелочноземельных металлов (наиболее часто в практике используют сульфат аммония). Наряду с электролитами в качестве высаливающего агента используют спирт или другой «плохой» растворитель, сочетая процесс с охлаждением. Тонкое разделение белков плазмы крови человека на фракции (метод Кона) достигается при использовании водного раствора этилового спирта концентрацией от 8 до 40% в интервале pH 4,8—7,2 при температуре от –3 до –5°C. В этих условиях белки сохраняют свои нативные (исходные) свойства.

Старение — постепенное самопроизвольное изменения вязкости раствора ВМС. Вызывается разрушением и агрегацией макромолекул под действием кислорода и примесей.

Коацервация — выделение из концентрированных растворов ВМС новой фазы — более концентрированного раствора, содержащего ассоциаты молекул. Коацервации способствуют факторы, вызывающие агрегацию, такие как изменение pH, низкая температура, введение электролитов или других растворителей. Большое количество контактов между макромолекулами внутри капель коацервата приводит к процессам самоорганизации.

Мнение специалиста

Представление о коацерватах как о зародышах простейшей жизни легло в основу одной из наиболее распространенных теорий происхождения жизни на Земле — коацерватной теории советского биохимика А. И. Опарина. Наиболее сложной проблемой эволюции является превращение сложных органических веществ в простые живые организмы. Опарин полагал, что гидратированные белковые молекулы образовывали коллоидные гидрофильные комплексы — рои. Дальнейшее слияние таких комплексов друг с другом приводило к отделению коллоидов от водной среды (коацервация). На границе между коацерватом и средой выстраивались молекулы липидов — примитивная

клеточная мембрана. Предполагается, что коацерванты могли обмениваться молекулами с окружающей средой (прообраз гетеротрофного питания) и накапливать определенные вещества.

Резюме

Растворение ВМС описывают с использованием термина «набухание». В процессе набухания ВМС можно выделить четыре стадии; в зависимости от растворителя, пространственной структуры полимера, температуры и ряда других факторов процесс может остановиться на любой из них.

9.2.4. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений

Вязкость — свойство жидкости, обусловленное силами внутреннего трения при ее течении, зависящего от интенсивности сцепления между молекулами. Количественной характеристикой вязкости является коэффициент вязкости η , часто называемый просто вязкостью раствора. Существуют различные способы экспериментального определения вязкости, в лаборатории измерения вязкости проводят по времени истечения определенного объема жидкости через капилляр специального прибора — капиллярного вискозиметра при постоянном приложенном давлении.

►► С устройством капиллярного вискозиметра и способом работы с ним можно ознакомиться при выполнении лабораторной работы 7 «Определение молекулярной массы ВМС по вязкости растворов» (см. параграф Л.7).

Растворы низкомолекулярных соединений подчиняются законам Пуазейля и Ньютона: количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, изменяется прямо пропорционально приложенному давлению, а коэффициент вязкости является постоянной величиной. Растворы ВМС не подчиняются упомянутым законам: отклонения от ньютоновского течения объясняют образованием в растворах ВМС пространственных структур из сцепленных и переплетенных между собой макромолекул, препятствующих течению раствора.

Вязкость растворов ВМС зависит не только от приложенного давления, но и от строения макромолекул, конформационного состояния, ориентации молекул в пространстве, их взаимодействия между собой, с растворителем, а также от температуры.

Растворы линейных полимеров вследствие зацепления молекул между собой в целом оказываются более вязкими, чем растворы разветвленных или сшитых ВМС.

◄◄ О строении полимеров см. в подпараграфе 9.2.2.

Той же причиной объясняется влияние конформационного состояния: раствор, содержащий распрямленные, произвольно расположенные молекулы, будет более вязким, чем содержащий плотные сферические глобулы.

►► Свойства структурированных систем рассмотрены в параграфе 9.4.

Связь между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора впервые была показана немецким химиком, лауреатом Нобелевской премии Г. Штаудингером.

Исторический экскурс

Герман Штаудингер (1881—1965) — немецкий химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1953 г. «За исследования в области химии высокомолекулярных веществ».

Штаудингер обратился к исследованию вязкости полимеров в растворах после того, как получил отказ официальных властей в покупке ультрацентрифуги — в то время нового прогрессивного инструмента для определения молекулярной массы белков.

◀◀ Определение молекулярной массы белков методом ультрацентрифугирования описано в подпараграфе 8.5.3.

Большое количество параметров, влияющих на вязкость растворов ВМС, повлекло за собой введение специальных характеристик вязкости, нивелирующих влияние того или иного параметра.

Поскольку растворитель влияет на конформационное состояние молекул, используют:

- *относительную вязкость* — отношение коэффициента вязкости раствора η к коэффициенту вязкости растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0};$$

- *удельную вязкость*, которая показывает увеличение вязкости раствора по сравнению с растворителем:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1;$$

- *приведенную вязкость*, которая учитывает влияние концентрации ВМС на взаимодействие между молекулами:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C};$$

- *характеристическую вязкость*, которая отражает вязкость идеального раствора ВМС, когда отсутствует взаимодействие между молекулами:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}.$$

Характеристическая вязкость связана с молекулярной массой ВМС уравнением Марка — Куна — Хаурика:

$$[\eta] = kM^\alpha,$$

где k и α — эмпирические коэффициенты для данной пары «ВМС — растворитель»; M — усредненная молекулярная масса ВМС. Это дает возможность использовать изучение вязкости растворов для определения молекулярной массы ВМС. Значения k и α определяют эмпирически при изучении вязкости ВМС одного гомологического ряда, их можно найти в справочных таблицах (табл. 9.1).

Значения констант k и α при 298 К

ВМС	Растворитель	$10^{-4}k$	α
Каучук	Толуол	5,02	0,67
Полистирол	Толуол	1,28	0,7
	Бензол	3,7	0,67
Поливиниловый спирт	Вода	5,9	0,67

Интерактивный компонент

Как на практике определить молекулярную массу ВМС по измерению вязкости растворов?

Для определения молекулярной массы ВМС можно использовать уравнение Марка — Куна — Хаурика, однако необходимо подобрать подходящий растворитель для данного полимера и знать константы k и α , входящие в уравнение. Следующей задачей будет экспериментальное определение характеристической вязкости. Для этого нужно приготовить несколько растворов изучаемого ВМС разной концентрации и провести измерения вязкости η каждого раствора. Далее надо вычислить относительную, удельную и приведенную вязкость растворов. Характеристическую вязкость определяют экстраполяцией на ось ординат графической зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 9.6).

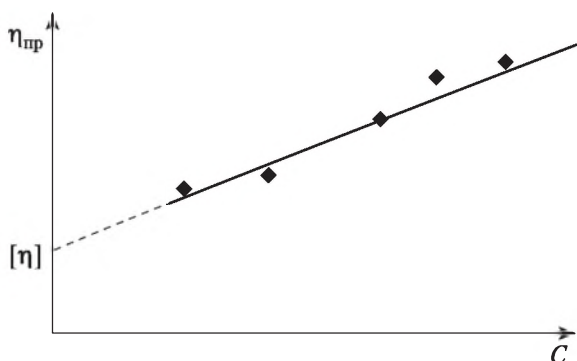


Рис. 9.6. Определение характеристической вязкости

Затем полученное графически значение характеристической вязкости следует подставить в уравнение Марка — Куна — Хаурика:

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{k}}.$$

►► Этот способ определения молекулярной массы используется при выполнении лабораторной работы 7 «Определение молекулярной массы ВМС по вязкости растворов» (см. параграф Л.7).

Резюме

Вязкость растворов ВМС зависит не только от концентрации, но и от строения молекул, их конформационного состояния, ориентации

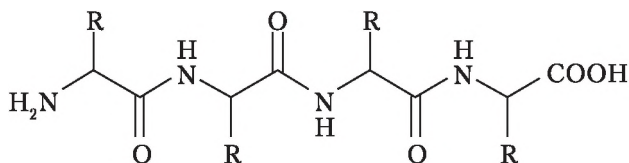
в пространстве, взаимодействия между собой, с растворителем, от температуры. Изучая зависимость вязкости растворов ВМС от концентрации, можно определить молекулярную массу ВМС.

9.2.5. Высокомолекулярные соединения как полиэлектролиты.

Изоэлектрическая точка

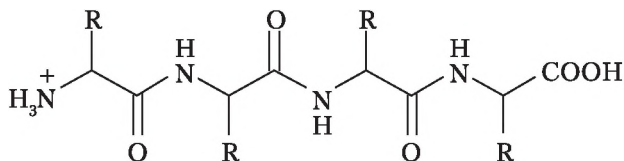
Полиэлектролитами называют ВМС, содержащие в основных или боковых цепях полярные ионогенные группы. В зависимости от характера диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты проявляют свойства кислоты или основания, разделяясь на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты.

Важнейшими представителями полиэлектролитов являются белки. Молекулы белков состоят из аминокислот, связанных пептидными связями, на концах цепи находятся кислотные карбоксильные ($-\text{COOH}$) и основные аминогруппы ($-\text{NH}_2$):

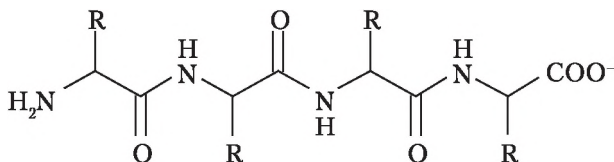


В растворе ионогенные группы ионизируются. Белок содержит ионогенные группы на концах не только основной, но и боковых цепей.

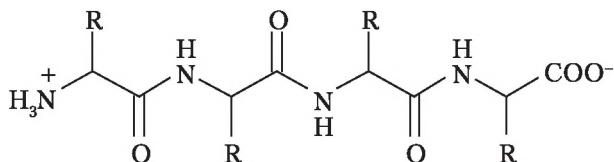
В слабокислой среде подавляется ионизация карбоксильных групп, и макромолекула приобретает положительный заряд:



В слабощелочной среде ионизируются кислотные группы, и белок ведет себя как слабая кислота, приобретая отрицательный заряд:



В зависимости от силы ионогенных групп при определенном pH заряды скомпенсированы, такое состояние молекулы называют *изоэлектрическим*, а соответствующее ему значение pH — *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или pI):



Белок обычно является более сильной кислотой, чем основанием, его ИЭТ находится при $\text{pH} < 7$, но в каждом конкретном случае это зависит от соотношения кислотных и основных ионогенных групп и их констант диссоциации: ИЭТ фермента желудочного сока пепсина равна 2, фермента сока поджелудочной железы химотрипсина — 8,6, яичного альбумина — 4,8.

Влияние pH на форму молекул. Молекула в изоэлектрическом состоянии (pH раствора соответствует ИЭТ) в целом электронейтральна, при этом в ней присутствуют ионизированные и положительно, и отрицательно заряженные группы, взаимное притяжение которых сворачивает молекулу в клубок. При отдалении от ИЭТ как в более кислую, так и в основную сторону молекулы обладают нескомпенсированным зарядом, одноименно заряженные группы отталкиваются, молекула распрямляется.

ВМС-полиэлектролиты способны к электрофорезу при условии, что они не находятся в изоэлектрическом состоянии. В зависимости от pH молекула будет двигаться или к положительному или к отрицательному электроду, значение pH влияет и на электрофоретическую подвижность.

◀ Явление электрофореза рассматривалось в гл. 5.

Интерактивный компонент

Как экспериментально определить изоэлектрическую точку ВМС?

Поскольку pH оказывает сильное воздействие на структуру (конформации) макромолекул ВМС-полиэлектролитов, то и их свойства (вязкость, степень набухания, оптическая плотность) изменяются в зависимости от pH (рис. 9.7).

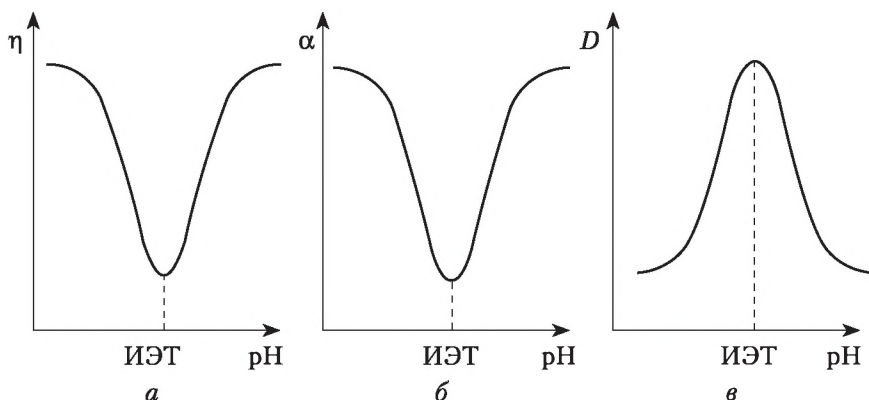


Рис. 9.7. Определение ИЭТ:

a — по зависимости вязкости раствора от pH ; b — по зависимости степени набухания от pH ; v — по зависимости оптической плотности раствора от pH

В изоэлектрическом состоянии молекула белка имеет структуру плотного клубка или глобулы, что затрудняет набухание, препятствует прохождению света через раствор, снижает вязкость и сопротивление течению жидкости. При выпрямлении молекул в областях pH больше или меньше ИЭТ возрастает вязкость, упрощается набухание, снижается оптическая плотность.

Резюме

ВМС-полиэлектролиты содержат в основных или боковых цепях ионогенные группы, ионизация которых зависит от pH среды. Заряд и форма макромолекулы полиэлектролита зависят от pH среды. Зависимость структуры белка от pH используется для определения ИЭТ.

9.3. Поверхностно-активные вещества

9.3.1. Общая характеристика поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — это вещества, при адсорбции которых снижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

◀◀ Снижение поверхностного натяжения при адсорбции ПАВ описано в параграфе 7.3.

Для количественной характеристики способности ПАВ снижать поверхностное натяжение используют величину поверхностной активности $-\frac{d\sigma}{dC}$ при условии, что концентрация стремится к нулю.

◀◀ Величина поверхностной активности $-\frac{d\sigma}{dC}$ входит в фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса, см. параграф 7.2.

Наибольшее практическое значение имеют ПАВ дифильного строения, состоящие из полярной группы и неполярного углеводородного радикала. В отношении полярной фазы (водные растворы, полярные жидкости, полярные твердые тела) поверхностной активностью обладает полярная группа, а в отношении неполярной фазы (газ, неполярные растворители, неполярные твердые тела) — углеводородный радикал.

На границе раздела фаз ПАВ образуют мономолекулярный слой, благодаря чему и происходит снижение поверхностного натяжения.

◀◀ Строение мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности жидкости обсуждалось в подпараграфе 7.3.2.

В объеме жидкой фазы ПАВ могут:

- находиться в виде отдельных молекул (истинно растворимые, или молекулярно-диспергированные, ПАВ);
- объединяться в группы по несколько десятков молекул — *мицеллы*. К мицеллообразованию способны ПАВ с длиной углеводородного радикала начиная с C_7 — C_{10} , их называют *коллоидными*, или *мицеллообразующими*, ПАВ.

▶▶ О мицеллообразовании коллоидных ПАВ см. в подпараграфе 9.3.2.

В соответствии с химической природой молекул различают четыре основных типа ПАВ: анионоактивные, катионоактивные, амфолитные (амфотерные) и неионогенные. Высокомолекулярные, перфторированные и кремнийорганические ПАВ, которые формально относятся к одному из основных типов ПАВ, иногда выделяют в самостоятельные группы.

Большая часть (около 70%) всех используемых ПАВ является *анионоактивными*, их поверхностная активность обусловлена образующимся при диссоциации анионом. Гидрофильная часть молекулы состоит из алифатической цепи или радикала длиной от C_8 до C_{18} , а гидрофобная представляет собой группы $-COOH(M)$, $-OSO_2OH(M)$, $-SO_3H(M)$, где M — металл или органическое основание (ди- или триэтаноламин). К важнейшим анионоактивным ПАВ относят:

- карбоновые кислоты и их соли (мыла). Общеизвестны олеаты $C_{17}H_{33}COONa$, стеараты $C_{17}H_{35}COONa$ и пальмитаты $C_{15}H_{33}COONa$ натрия;
- алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты сложных эфиров, моно- и дикарбоновых кислот, алкилциклогексилэтилсульфаты, сульфо- и карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфэтоксилаты карбоновых кислот, сульфэтоксилаты алкилфенилэтиловых спиртов;
- амидосульфаты, амидосульфаты, амиды сульфокрбоновых кислот, соли перфторированных карбоновых кислот, перфторированных сульфокрбоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов и другие соединения.

Вопросы практики

Основной сферой применения ПАВ являются моющие средства бытового и промышленного назначения. Соли слабых карбоновых кислот — мыла — теряют моющие свойства в кислой среде и в присутствии ионов кальция и магния. В первом случае гидролиз смещается в сторону плохорастворимых кислот, во втором образуется осадок солей.

Соли более сильных кислот — алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты — обладают моющим действием в слабокислой среде в присутствии ионов, определяющих жесткость воды. Они входят в состав универсальных средств для стирки и мытья.

Катионоактивные ПАВ — это соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона и аниона — галогенид-, сульфат- или фосфат-иона. Наиболее распространены катионоактивными ПАВ являются азотсодержащие соединения: амины и их соли, соли алкилзамещенных аммониевых оснований, азотсодержащие гетероциклические соединения. Последняя группа объединяет соединения пиридина, хинолина, фталазина, бензимидазола, бензотиазола, бензотриазола, производные пирролидина, имидазола, пиперидина, морфолина, пиперазина, бензоксазина, имеющие промышленное значение.

Вопросы практики

Катионоактивные ПАВ обладают несколько меньшей поверхностной активностью, чем анионоактивные, но они могут оказывать бактерицидное действие, химически взаимодействуя с клеточными белками бактерий.

Взаимодействие полярных групп катионоактивных ПАВ с гидроксильными группами волокон целлюлозы обеспечивает гидрофобизацию и придание определенных свойств, таких как непромокаемость, устойчивость к гниению, износостойкость, тканям, бумаге и древесине.

Амфолитные (амфотерные) ПАВ проявляют свойства катионоактивных или анионоактивных ПАВ в зависимости от pH, поскольку содержат в составе гидрофильной части две функциональные группы — анионную

кислотную и катионную основную. Примерами катионной группы являются первичная, вторичная или третичная аминогруппа или остаток пиридина; анионными группами могут быть карбоксильные, сульфонатные и фосфатные группы. К этой группе относятся алкиламинокарбоновые кислоты, алкилбетаины, производные алкилимидазолинов, алкиламиноалкансульфонаты и сульфаты, полимерные амфолитные ПАВ. Белки и нуклеиновые кислоты являются природными амфолитными ПАВ.

Как и полиэлектролиты, при определенных значениях pH амфолитные ПАВ могут находиться в изоэлектрическом состоянии.

◄◄ Об изоэлектрическом состоянии см. в подпараграфе 9.2.5.

К *неионогенным ПАВ* относятся оксиэтилированные карбоновые кислоты $\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, спирты $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, алкилфенолы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, амины и другие соединения, содержащие до 100 оксиэтиленовых групп. При растворении в воде ионогенные ПАВ не диссоциируют на ионы. Их растворимость и гидрофильные свойства определяются наличием полиоксиэтиленовой цепочки. Полярность одной оксиэтиленовой группы значительно меньше полярности, например, кислотной группы анионоактивного ПАВ. Для придания молекуле неионогенного ПАВ гидрофильности в зависимости от гидрофобного радикала требуется от 7 до 50 оксиэтиленовых групп. Изменение длины полиоксиэтиленовой цепи позволяет в широких пределах управлять коллоидно-химическими свойствами неионогенных ПАВ.

Вопросы практики

Неионогенные ПАВ разветвленного строения обладают высокой смачивающей способностью и низким пенообразованием, хорошо совмещаются с другими ПАВ и часто включаются в рецептуры моющих средств. Достоинствами неионогенных ПАВ являются благоприятное действие на ткань, кожу и практически полная биоразлагаемость. Неионогенные ПАВ менее чувствительны к солям, обуславливающим жесткость воды, чем анионоактивные и катионоактивные ПАВ.

Мнение специалиста

Повсеместное масштабное использование ПАВ приводит к серьезному влиянию на окружающую среду, и в первую очередь на водные экосистемы. Образующаяся на поверхности пленка, повышенное пенообразование снижают насыщение воды кислородом и ухудшают органолептические показатели. До недавнего времени возможным последствием воздействия ПАВ на живые организмы уделялось недостаточно внимания. Большинство синтетических ПАВ и продукты их распада токсичны. Воздействуя на биологические мембраны, ПАВ нарушают их проницаемость, что имеет значение для функционирования клеточных и субклеточных структур. Последствиями аккумуляции ПАВ в организме могут стать сбои в работе эндокринной системы, нарушения иммунитета, аллергия (Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организм. М. : МАКС-Пресс, 2001).

Резюме

ПАВ — это вещества, снижающие поверхностное натяжение при адсорбции на границе раздела фаз. На границе раздела фаз ПАВ образуют мономолекулярный слой. В объеме жидкой фазы ПАВ могут находиться в виде

отдельных молекул или объединяться в группы по несколько десятков молекул — мицеллы.

9.3.2. Мицеллообразование в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ

В отличие от растворов истинно растворимых поверхностно-активных соединений, в растворах коллоидных ПАВ происходит самопроизвольное образование лиофильной гетерогенной системы — так называемого ассоциативного, или мицеллярного, раствора. Мицеллообразование — термодинамически выгодный процесс, ориентация ПАВ относительно растворителя сопровождается выделением теплоты.

Концентрация ПАВ, соответствующая началу самопроизвольного образования мицелл, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Величина ККМ различных ПАВ лежит в широком интервале, например от 2,05 мМ для тетрадецилсульфата натрия до 240 мМ для гексилсульфата натрия. При образовании мицелл в растворе коллоидного ПАВ происходит увеличение размера частиц, что служит причиной изменения их молекулярно-кинетических свойств: скорости диффузии, давления пара над раствором и др. Наиболее сильно от размера частиц зависит осмотическое давление.

◀◀ Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем и их зависимость от размера частиц описаны в гл. 8, осмотическое давление коллоидных растворов — в параграфе 8.2.

При образовании мицелл происходит резкое изменение и других физико-химических свойств: поверхностного натяжения, электропроводности, мутности, показателя преломления и т.д., что лежит в основе способов определения ККМ. Мицеллообразованию соответствует небольшой диапазон концентраций: при более низких концентрациях растворы ПАВ ведут себя как истинные, при более высоких — как коллоидные. Среднее значение диапазона соответствует ККМ. ККМ можно определить по положению скачка любого из упомянутых физико-химических свойств на графической зависимости соответствующей величины от концентрации ПАВ (рис. 9.8).

▶▶ Способ определения ККМ по зависимости поверхностного натяжения от концентрации разбирается при проведении лабораторной работы 9 «Изучение критической концентрации мицеллообразования ПАВ» (см. параграф Л.9).

При достижении концентрации ПАВ в растворе, равной ККМ, между отдельными молекулами и мицеллами в растворе устанавливается равновесие.

Вопросы практики

Для ионогенных ПАВ образование мицеллярного раствора возможно лишь при температуре выше некоего критического значения (точка Крафта); при температурах ниже точки Крафта гидратация твердого ПАВ, например мыла, приводит к образованию геля. Неионогенные ПАВ являются жидкими при низких температурах, поэтому точка Крафта для них отсутствует и они образуют мицеллярный раствор при пониженных температурах (а моющие средства на их основе «моют в холодной воде»).

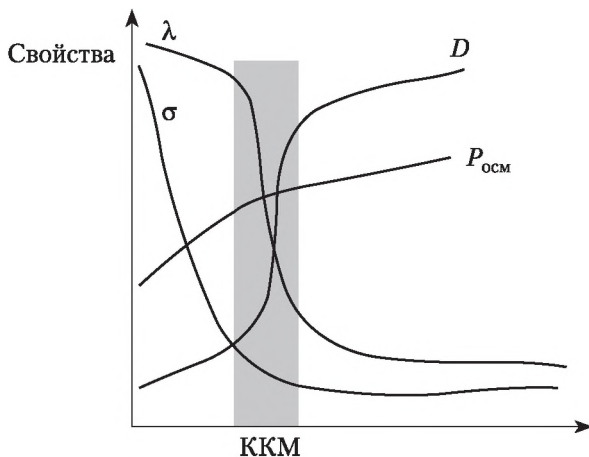


Рис. 9.8. Зависимость коллоидно-химических свойств раствора коллоидного ПАВ от концентрации:

λ — молярная электропроводность; D — оптическая плотность; σ — поверхностное натяжение; $P_{осм}$ — осмотическое давление. Затемнена зона ККМ

Мицелла коллоидного ПАВ (лиофильного золя) состоит из нескольких десятков молекул. Число входящих в мицеллу молекул n называют *числом ассоциации (числом агрегации)*, обычно его значение составляет 20—100. В полярных растворителях ядро мицеллы ПАВ образовано гидрофобными радикалами, а гидрофильные группы ориентированы наружу. Такие мицеллы называют *прямыми*. Прямая мицелла сферической формы известна как мицелла Гартли (рис. 9.9).

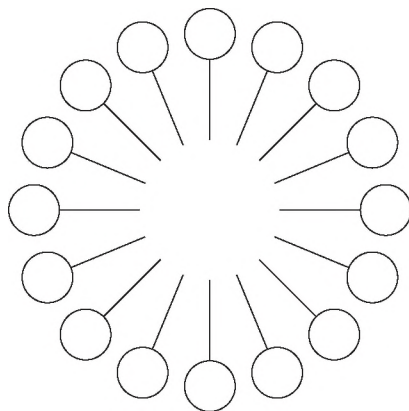


Рис. 9.9. Прямая сферическая мицелла

В случае неполярного растворителя ориентация молекул ПАВ изменяется, такие мицеллы называют *обратными* (рис. 9.10).

По мере увеличения концентрации ПАВ после ККМ мицеллярная система проходит несколько состояний. Образующиеся мицеллы имеют сферическую форму, рост концентрации ПАВ вблизи ККМ приводит к увеличению числа мицелл, практически не изменяя число ассоциации.

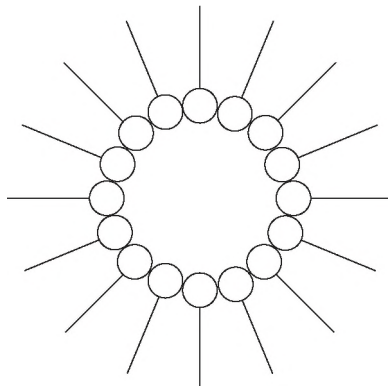


Рис. 9.10. Обратная мицелла

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, образуя цилиндрические, а затем пластинчатые мицеллы (мицеллы Мак-Бена). Строение мицеллы коллоидного ПАВ цилиндрической и пластинчатой формы показано на рис. 9.11 и 9.12.

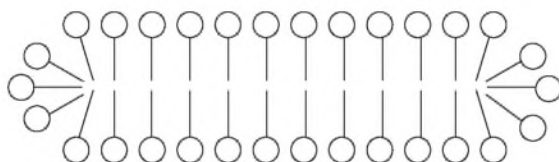


Рис. 9.11. Цилиндрическая мицелла

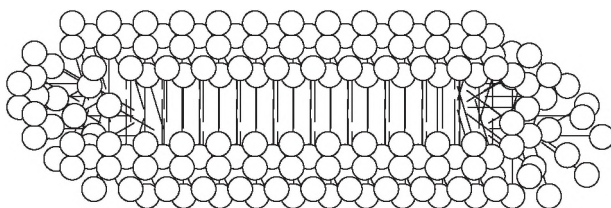


Рис. 9.12. Пластинчатая мицелла

При превышении ККМ в 10—15 раз молекулы ПАВ и растворителя способны образовать жидкокристаллическую, а затем студнеобразную структуру.

Мицеллы образуются из молекул, у которых гидрофильная часть по диаметру больше гидрофобного радикала. Однако если размеры обеих частей сопоставимы, как в случае фосфолипидов, то возможно образование сферической структуры другого типа — липосомы. Стенки липосомы состоят из липидного бислоя, образованного фосфолипидами так, что гидрофильные части оказываются на поверхности, а гидрофобные — внутри слоя. Таким образом, липосома представляет собой полую частицу с гидрофильными группами внутри и снаружи сферы (рис. 9.13).

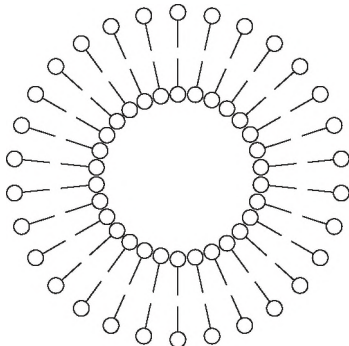


Рис. 9.13. Строение липосомы

Резюме

В полярных растворителях ядро мицеллы коллоидного ПАВ образовано гидрофобными радикалами, а гидрофильные группы ориентированы наружу. В случае неполярного растворителя ориентация молекул ПАВ изменяется. По мере увеличения концентрации ПАВ форма мицелл меняется от сферической к цилиндрической и далее пластинчатой вплоть до жидкокристаллической структуры. Число молекул ПАВ, образующих мицеллу, называется числом ассоциации. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) — концентрация ПАВ, при которой начинается образование мицелл.

9.3.3. Гидрофильно-липофильный баланс

Для характеристики способности ПАВ ориентироваться относительно полярной и неполярной фаз используют числа ГЛБ — гидрофильно-липофильного баланса. Чем выше число ГЛБ, тем выше поверхностная активность ПАВ в отношении полярной фазы. Числам ГЛБ гидрофильных групп приписывают знак «плюс», липофильных — «минус». Число ГЛБ вещества вычисляют исходя из вклада различных групп в общий гидрофильно-липофильный баланс молекулы:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum \text{ГЛБ}_{\text{гидроф. групп}} + \sum \text{ГЛБ}_{\text{липоф. групп}}$$

Числа ГЛБ различных групп сведены в эмпирически полученные таблицы (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Числа ГЛБ для некоторых групп

Гидрофильные группы	ГЛБ	Липофильные группы	ГЛБ
—SO ₄ Na	38,4	—CF ₃	—0,870
—COOK	21,1	—CF ₂ —	—0,870
—COONa	19,1	—CH ₃	—0,475
—COOH	2,1	=CH—	—0,475
—OH	1,9	—OCH ₂ CH ₂ CH ₂ —	—0,15

За исключением лаурилсульфата натрия (число ГЛБ ≈ 40), большинство самых распространенных полярных, растворимых в воде ПАВ имеют значение, близкое к 20 (олеат калия — 10, олеат натрия — 18). С уменьшением полярности уменьшается и значение числа ГЛБ (этиленгликольди-стеарат $C_{38}H_{74}O_4$ — 1, сорбитантриолеат (смесь сложных эфиров и моно- и диангидридов сорбита с олеиновой кислотой) — 1,8).

Числа ГЛБ имеют значение для определения назначения ПАВ (шкала Гриффина, 1949 и 1954 гг.). Например, при значении ГЛБ 1–3 ПАВ должны быть пеногасителями, 3–6 — эмульгаторами для эмульсий типа вода/масло, при 7–8 — моющими средствами, при 8–13 — эмульгаторами типа масло/вода, при 13–15 — детергентами, выше 15 — солюбилизаторами.

Также существуют таблицы значений ГЛБ для различных веществ, как правило для тех, которые используются в определенных отраслях. Например, при выборе эмульгатора главный принцип заключается в том, что число ГЛБ эмульгатора должно совпадать с числом ГЛБ масляной фазы продукта ± 1 , в этом случае образуются стабильные эмульсии. Если в эмульсии присутствует несколько эмульгаторов, то можно высчитать общее число ГЛБ смеси эмульгаторов по следующей формуле:

$$\text{ГЛБ}_{\text{общ}} = \text{ГЛБ}_1 \cdot x_1 + \text{ГЛБ}_2 \cdot x_2 + \text{ГЛБ}_3 \cdot x_3 + \dots,$$

где x_1, x_2, x_3, \dots — массовые доли каждого из эмульгаторов смеси. Система ГЛБ хороша тем, что позволяет сравнительно быстро выбрать необходимый эмульгатор или смесь эмульгаторов, если известны их числа ГЛБ и оптимальный ГЛБ для эмульгирования масляной фазы.

►► О моющем действии ПАВ и солюбилизации см. в подпараграфе 9.3.4.

Резюме

Числа ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса) — характеристика способности ПАВ ориентироваться относительно полярной и неполярной фаз. По числам ГЛБ определяют возможные области применения ПАВ.

9.3.4. Моющее действие поверхностно-активных веществ

Важнейшим свойством, определяющим применение ПАВ, является *моющее действие* — способность очищать поверхность твердого тела от загрязнений. Наиболее актуально удаление твердых частиц, жировых пленок и загрязнений биологического происхождения.

Моющее действие ПАВ обусловлено комплексом коллоидно-химических процессов, включающим в себя следующие элементы.

1. Улучшение смачивания вследствие уменьшения поверхностного натяжения жидкости.

Смачивание является начальным этапом не только моющего действия, но и других аспектов применения ПАВ. В присутствии ПАВ снижается поверхностное натяжение на границе «загрязнение — раствор», что способствует смачиванию, преодолению сил адгезии между очищаемой поверхностью и загрязнением и отрыву загрязнения от поверхности.

◄◄ Условия смачивания обсуждались в параграфе 6.2.

2. Диспергирование и солюбилизацию загрязнений.

Диспергирование загрязнений происходит при пептизации крупных частиц твердой фазы (пыли, грязи) и эмульгировании нерастворимых в воде жидкостей.

◄◄ О пептизации см. в параграфе 2.4.

Эмульгирование жидких загрязнений обычно сопровождается их *солюбилизацией* — растворением в мицеллах ПАВ. Нерастворимые в воде органические вещества, такие как жиры, солюбилизируются в водных растворах коллоидных ПАВ.

◄◄ Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ разобрано в подпараграфе 9.3.2.

Неполярные углеводородные молекулы загрязнения закрепляются во внутренней неполярной части мицеллы за счет возникающих между ними гидрофобных взаимодействий; размер мицеллы при этом несколько увеличивается (рис. 9.14, *а*). При солюбилизации полярных загрязнений их молекулы встраиваются в мицеллу ПАВ (рис. 9.14, *б*) или закрепляются на ее поверхности (рис. 9.14, *в*).

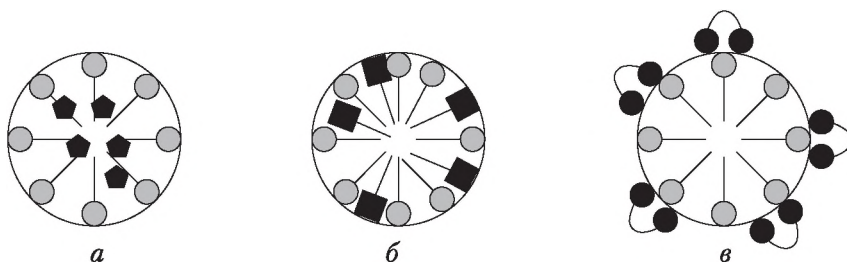


Рис. 9.14. Солюбилизация загрязнений:

а — неполярные загрязнения; *б* — полярные загрязнения, встраивающиеся в структуру мицеллы; *в* — полярные загрязнения с несколькими полярными группами на поверхности мицеллы ПАВ

Солюбилизация является важнейшим этапом моющего действия ПАВ, но также имеет и самостоятельное значение при приготовлении эмульсий смазочных жидкостей, лекарственных форм, косметических препаратов и пищевых продуктов, в некоторых технологических процессах.

3. Стабилизацию образовавшейся дисперсной системы.

Адсорбция ПАВ на поверхности твердых загрязнений придает им агрегативную устойчивость и препятствует повторному оседанию загрязнений на отмываемую поверхность.

◄◄ Агрегативная устойчивость обсуждалась в гл. 4.

4. Пенообразование, которое механически перемещает загрязнения от очищаемой поверхности.

Примерно половина мирового объема производства ПАВ используется в моющих средствах и бытовой химии (детергенты), вторая половина находит применение в промышленности — для улучшения смачивания в бумажной и текстильной промышленности, при флотации руд, для адсорбционного понижения прочности при резке и фрезерной обработке металлов; для регулирования агрегативной устойчивости при бурении глинистых пород, для повышения нефтеотдачи. ПАВ служат эмульгаторами, стабилизаторами дисперсных систем разных типов, входят в состав многих смазочных материалов.

ПАВ, обладающие высокой поверхностной активностью, но не образующие мицелл в объеме раствора (спирты, фенолы), не обладают моющим действием.

Резюме

Моющее действие ПАВ обусловлено комплексом коллоидно-химических процессов, включающим в себя смачивание, диспергирование и солюбилизацию загрязнений, стабилизацию образовавшейся дисперсной системы, мицеллообразование ПАВ в объеме моющей жидкости, пенообразование, фазовые превращения и др.

9.4. Структурированные системы

9.4.1. Образование гелей и студней

В быту понятия «студень» и «гель» ассоциируются с кулинарными блюдами и некоторыми косметическими и лекарственными средствами. В коллоидной химии *студнями* называют структурированные системы, образовавшиеся из истинных растворов ВМС, а *гелями* — структурированные системы, образовавшиеся из золей — гетерогенных коллоидных растворов.

Структуру студням и гелям придает трехмерный каркас, который в гелях формируется из частиц дисперсной фазы золя, а в студнях — из макромолекул ВМС (рис. 9.15).

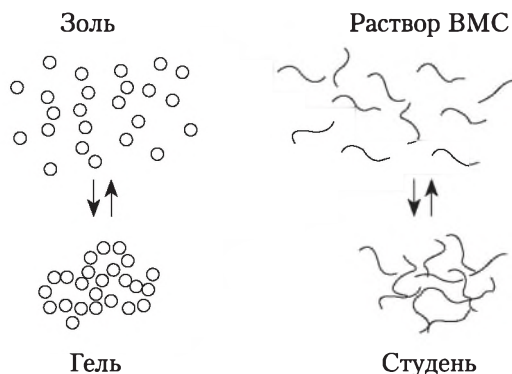


Рис. 9.15. Структурированные системы: гели и студни

Гели образуются в результате взаимодействия отдельных самостоятельных частиц золя (переход золь — гель). По теории ДЛФО возможность

образования геля определяется глубиной энергетического дальнего минимума.

◀ Основные положения теории ДЛФО приведены в параграфе 4.2.

Увеличение дисперсности частиц золя приводит к возрастанию избытка поверхностной энергии и сил притяжения между частицами, увеличение концентрации способствует их сближению. Однако гель может образовываться даже при малых концентрациях частиц дисперсной фазы, особенно если частицы золя имеют вытянутую форму. Например, в случае кремниевой кислоты переход золь — гель возможен при массовой концентрации 3%; вытянутые частицы оксида ванадия(V) образуют гель при концентрации в сотые доли процента.

Студни могут образовываться двумя путями: в результате набухания ВМС и при застудневании их растворов (рис. 9.16).



Рис. 9.16. Способы образования студней

При набухании ВМС молекулы растворителя внедряются между макромолекулами, раздвигая уже имеющийся каркас.

◀ Набухание ВМС описано в подпараграфе 9.2.1.

При застудневании структурирование происходит в результате взаимодействия между макромолекулами ВМС (подобно переходу золь — гель), причем образующие каркас связи возникают не только на концах цепей макромолекул, но и между другими участками цепи.

Увеличение температуры и перемешивание препятствуют образованию гелей и студней, затрудняя образование связей между частицами; охлаждение же способствует этому процессу.

Резюме

Гелями называют структурированные дисперсные системы, образовавшиеся из золь (гетерогенных коллоидных растворов); студнями называют структурированные системы, образовавшиеся из молекул ВМС.

9.4.2. Свойства гелей и студней

Структурированные системы состоят из трехмерного каркаса и жидкости. Наличием прочного каркаса и воды в структуре гелей и студней определяется тот факт, что они одновременно обладают и некоторыми *свойствами твердых тел*:

- прочность;
- упругость;
- способность сохранять форму,

и свойствами жидкостей:

- текучесть;
- вязкость;
- способность быть средой для протекания некоторых реакций.

Основная часть жидкости механически входит в ячейки каркаса, ее называют *иммобилизованной*. За счет каркаса подвижность иммобилизованной жидкости ограничена. Жидкость, которая входит в состав гидратных слоев гидрофильных частиц в гелях и гидрофильных участков макромолекул в студнях, называют *связанной*. Связанная вода обладает значительно более ограниченной подвижностью, чем вода внутри каркаса, а также рядом особых свойств.

В гелях и студнях может содержаться большое количество жидкости, более 90% по объему. Однако даже сравнительно небольшое ее содержание сообщает всей системе свойства жидкости. Так, глинистые растворы, применяемые при бурении скважин, содержат лишь 30% воды, однако обладают высокой текучестью.

Интересный эффект периодического осаждения при протекании реакций в структурированных системах известен под названием *кольца Лизеганга*. Если в застудневающий в чашке Петри раствор желатина, содержащий бихромат калия, добавить каплю нитрата серебра, то осаждающийся хромат серебра распространится в вязкой среде не в виде сплошного пятна, а образует отдельные концентрические полосы — кольца (рис. 9.17). Подобные структуры встречаются в некоторых минералах, например в агатах и яшмах.

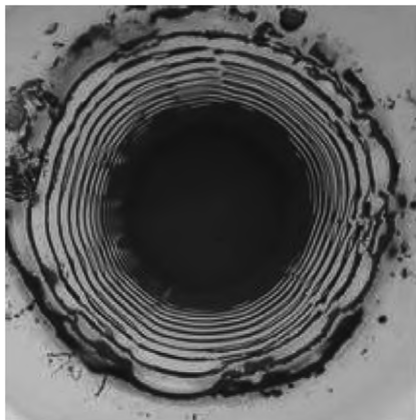


Рис. 9.17. Иммобилизованная жидкость как среда протекания реакций.
Кольца Лизеганга¹

Объяснение образования структур Лизеганга основано на предположении о периодическом возникновении пересыщения и его влиянии на скорость зарождения твердой фазы, с последующим растворением малых и ростом больших частиц.

Термодинамическая неустойчивость студней и гелей проявляется в наблюдаемом в них явлении *синерезиса* — самопроизвольного сжатия

¹ URL: <http://www.insilico.hu/liesegang/effects/mintaatok.jpg>

каркаса, ведущего к выдавливанию жидкости из ячеек. Жидкость выделяется на поверхности в виде отдельных капель.

Синерезисом объясняются многие процессы, происходящие со структурированными системами, — свертывание молока, формирование сгустка крови, уплотнение материалов.

Вопросы практики

Явление синерезиса проявляется при приготовлении и хранении молочных изделий. Получаемый в процессе сквашивания молока сгусток представляет собой термодинамически неустойчивую структурированную систему, в которой довольно быстро происходят сжатие каркаса и выделение жидкости (рис. 9.18).

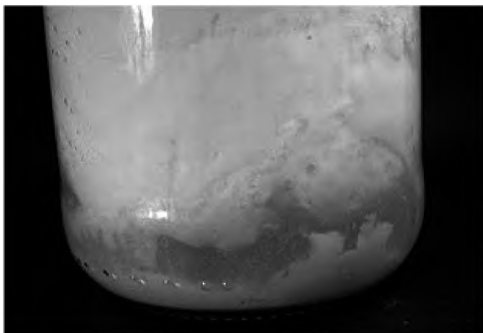


Рис. 9.18. Проявление синерезиса при сквашивании молока

Сила сжатия может оказаться столь существенной, что отдельные фрагменты каркаса разрушаются и в выделяющейся при синерезисе жидкости могут находиться частицы дисперсной фазы. Так, сыворотка, выделяющаяся после образования простокваши, является слабоконцентрированным золев.

При внешнем механическом воздействии на структурированную систему (перемешивании, встряхивании) может произойти резкое разрушение структуры каркаса, при этом система становится текучей, приобретая свойства жидкости. Процесс нарушения каркаса студней всегда обратим, образовавшиеся из студней растворы ВМС вновь застудневают. В гелях разрушение может быть и обратимым, и необратимым. Например, гель кремниевой кислоты разрушается необратимо, а гель гидроксида алюминия спустя некоторое время восстанавливает свою структуру. Способность структурированной системы после механического разрушения каркаса самопроизвольно восстанавливать свою структуру называют *тиксотропией*.

Тиксотропные свойства структурированных систем проявляются в таких явлениях природы, как сель, оползень, зыбучие пески; они принимаются во внимание при проведении строительных работ, бурении скважин. Глинистые и песчаные грунты могут долго оставаться неподвижными при условии, что механические воздействия на них не достигают некоторой критической величины. Однако при определенной интенсивности воздействия грунт приобретает текучесть, образуя оползни, провалы или другие опасные проявления (рис. 9.19).

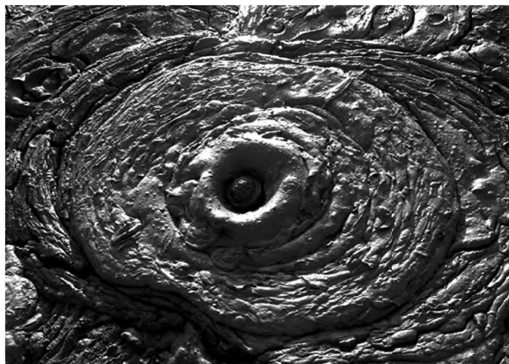


Рис. 9.19. Проявление тиксотропии глины

Вопросы практики

Способность дисперсных систем вновь восстанавливать нарушенную пространственную структуру и приобретать свойства твердого тела учитывают при транспортировке строительных смесей в специальных машинах (цементовозах) с постоянно работающим вращающимся перемешивающим устройством.

В повседневной жизни мы также учитываем тиксотропные свойства студней и гелей при выборе краски, клея, встряхивая перед употреблением бутылочку с лекарством или томатным соусом.

Высококонцентрированные эмульсии также обладают свойствами, сходными со свойствами гелей. К высококонцентрированным (желатинированным) относят эмульсии с содержанием дисперсной фазы выше 74%. В этом случае капли дисперсной фазы разделены тонкими прослойками дисперсионной среды и имеют форму многогранников. Вследствие плотной упаковки капелек высококонцентрированные эмульсии не способны к седиментации и проявляют механические свойства структурированных систем. К этому типу принадлежат некоторые эмульсионные краски, маргарины, майонезы.

Резюме

Наличие пространственного каркаса придает структурированным системам некоторые свойства твердых тел (прочность, упругость, эластичность, способность сохранять определенную форму), а содержание внутри каркаса большого количества воды — некоторые свойства жидкости (текучесть, вязкость, способность быть средой для протекания некоторых реакций).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Являются ли лиофильные дисперсные системы термодинамически устойчивыми?
2. Почему лиофильные системы высокодисперсны?
3. Укажите, какие свойства растворов ВМС близки к свойствам лиофобных дисперсных систем.
4. В каких случаях свойства растворов ВМС (с точки зрения строения молекул) ближе к свойствам гетерогенных систем?

5. Как количественно характеризуют набухание ВМС?
6. Для каких ВМС характерно изоэлектрическое состояние?
7. Является ли мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ самопроизвольным процессом?
8. Укажите, какими методами можно определить критическую концентрацию мицеллообразования.
9. Что характеризует гидрофильно-липофильный баланс?
10. Какие коллоидно-химические процессы определяют моющее действие ПАВ?
11. Какие процессы препятствуют студне- и гелеобразованию?
12. Какие свойства жидкости характерны для гелей и студней?
13. Какие свойства твердого тела характерны для гелей и студней?
14. Является ли синерезис обратимым явлением?
15. Является ли тиксотропия обратимым явлением?

Задания для самостоятельной работы

►► После изучения материалов гл. 9 рекомендуется выполнить лабораторные работы 7 «Определение молекулярной массы ВМС по вязкости растворов» (см. параграф Л.7), 8 «Определение изоэлектрической точки ВМС» (см. параграф Л.8) и 9 «Изучение критической концентрации мицеллообразования ПАВ» (см. параграф Л.9).

9.1. Проанализируйте свойства растворов ВМС и объясните их место в коллоидной химии.

9.2. Составьте сравнительную таблицу (схему), обобщающую свойства лиофильных дисперсных систем, растворов ВМС и структурированных систем.

9.3. Проведите поиск дополнительной литературы и материалов по применению ПАВ в соответствии с вашей будущей профессиональной деятельностью.

9.4. Самостоятельно рассмотрите структурно-механические (реологические) свойства дисперсных систем.

Список дополнительной литературы

1. *Алыков, Н. М.* Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования, определения и удаления / Н. М. Алыков. — Астрахань : Астраханский университет, 2011.
2. *Вережников, В. Н.* Коллоидная химия поверхностно-активных веществ : учеб. пособие / В. Н. Вережников, И. И. Гермашева, М. Ю. Крысин. — СПб. : Лань, 2015.
3. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. — М. : Химия, 1988.
4. *Ланге, К. Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге. — СПб. : Профессия, 2004.
5. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии : пер. с англ. / под ред. К. Миттела. — М. : Мир, 1980.
6. Поверхностно-активные вещества и моющие средства : справочник / под ред. А. А. Абрамзона. — М. : Гиперокс, 1993.
7. *Порозова, С. Е.* Поверхностно-активные вещества в золь-гель технологии : учеб. пособие / С. Е. Порозова. — Пермь : Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2014.
8. *Русанов, А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. — СПб. : Химия, 1992.
9. *Слюсарь, А. А.* Влияние модификаторов на коллоидно-химические свойства водных минеральных суспензий : монография / А. А. Слюсарь, О. А. Слюсарь. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2013.

10. *Урьев, Н. Б.* Структурированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 6. — С. 42—47.
11. *Урьев, Н. Б.* Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Фундаментальные аспекты, технологические приложения : учеб. пособие / Н. Б. Урьев. — Долгопрудный : Интеллект, 2013.
12. *Холмберг, К.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Енсон, Б. Кромберг. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015.

Практикум

В практикуме приведены задачи для самостоятельного решения, содержащие дополнительные сведения об объектах изучения коллоидной химии, а также основанные на историческом материале развития химической науки. Предусмотрено коллективное обсуждение заданий и использование индивидуальных результатов решения для выявления или иллюстрации физико-химических закономерностей поведения дисперсных систем и протекания поверхностных явлений.

П.1. Дисперсные системы.

Количественные характеристики дисперсных систем

Изучите материалы гл. 1, особое внимание обратите на параграфы 1.4 и 1.5, разберите приведенные в них примеры и выполните следующие задания.

Задание 1.1. К какому классу (по агрегатному состоянию фаз) относятся указанные дисперсные системы? Укажите агрегатное состояние дисперсионной среды и дисперсной фазы согласно принятой форме записи для следующих систем.

№ п/п	Система	№ п/п	Система
1	Мыльная пена	8	Угольная пыль
2	Золь металла в воде	9	Зубная паста
3	Табачный дым	10	Жидкие смазки
4	Молоко	11	Малахит
5	Атмосфера Земли	12	Пенополиэтилен
6	Сырая нефть	13	Сухая почва
7	Туман	14	Кровь

Задание 1.2. Порошковые вещества и материалы широко распространены в природе, сельском хозяйстве (минеральные удобрения, инсектофунгициды), строительстве (цемент, известь, мел, сухие краски), энергетике (пылевидное топливо), пищевой промышленности (мука, крахмал), производстве лекарственных препаратов. Вычислите дисперсность порошка, полагая, что частицы имеют неправильную форму.

№ п/п	Порошок	Размер, мкм
1	Почвенный ил	1–10
2	Песок	50–3000
3	Почвенная пыль	1–50

№ п/п	Порошок	Размер, мкм
4	Сера молотая	4–250
5	Сера коллоидная	3–5
6	Мука пшеничная высшего сорта	50–200
7	Сажа печная газовая	0,1–0,3
8	Крахмал кукурузный	15–25
9	Крахмал картофельный	100–150
10	Каолин	2–20
11	Порошок металлов для ракетного топлива	0,1–0,2
12	Титановые белила	0,2–0,7
13	Мел молотый	5–50
14	Растворимый кофе	10–15

Задание 1.3. Волокно для производства фильтров имеет средний диаметр нити от десятых долей микрометра до нескольких микрометров, в том числе: волокно из перхлорвинила — 2–7 мкм; из сополимеров стирола — 2–5 мкм; базальтовое супертонкое волокно, применяемое для производства теплоизоляционных материалов, — не более 3 мкм; кремнеземное волокно — 6–9 мкм; волокна шерсти — 18–39 мкм; стекловолокно — 10–15 мкм; полиамидные нити для швейной и обувной промышленности — 0,12–0,20 мм; нити из цветных металлов для сетчатых фильтров — 0,3–0,45 мм.

Вычислите дисперсность волокна с длиной нити 7000 мкм и следующим средним диаметром сечения волокон.

№ п/п	Диаметр волокна, мкм	№ п/п	Диаметр волокна, мкм
1	1,5	8	5,0
2	1,9	9	102
3	2,5	10	109
4	2,8	11	119
5	3,0	12	127
6	3,5	13	189
7	4,0	14	200

Задание 1.4. Вычислите дисперсность и удельную поверхность сахарного песка/сахарной пудры (плотность — 1580 кг/м³), полагая, что частицы имеют сферическую форму, если средний радиус частиц следующий.

№ п/п	Средний радиус частиц, мм	$D, \text{ м}^{-1}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{кг}$
1	0,050		
2	0,075		

№ п/п	Средний радиус частиц, мм	$D, \text{м}^{-1}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{кг}$
3	0,100		
4	0,125		
5	0,150		
6	0,175		
7	0,200		
8	0,225		
9	0,250		
10	0,275		
11	0,300		
12	0,325		
13	0,350		
14	0,400		

При коллективном обсуждении результатов проследите, как изменяется величина удельной поверхности по мере измельчения порошка (рис. П.1).

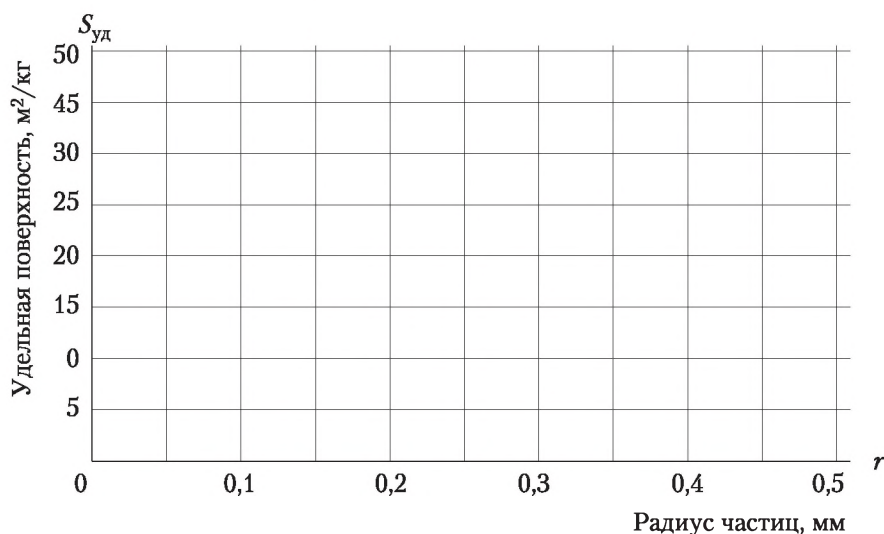


Рис. П.1. Влияние размера частиц на удельную поверхность
(поле для построения графика при коллективном обсуждении задания 1.4)

Задание 1.5. Вычислите число капелек жировой фазы и площадь границы раздела фаз в 1 л молока: жирность — 3,2% (объемные проценты), плотность жировой фазы — 900 кг/м³, средний диаметр капли следующий.

№ п/п	Средний диаметр капли, мкм	n	$S, \text{м}^2$
1	110		

№ п/п	Средний диаметр капли, мкм	n	S , м ²
2	105		
3	100		
4	95		
5	90		
6	85		
7	80		
8	75		
9	70		
10	65		
11	60		
12	55		
13	45		
14	40		

При коллективном обсуждении проследите, как изменяется площадь границы раздела фаз при уменьшении размера капель (рис. П.2).

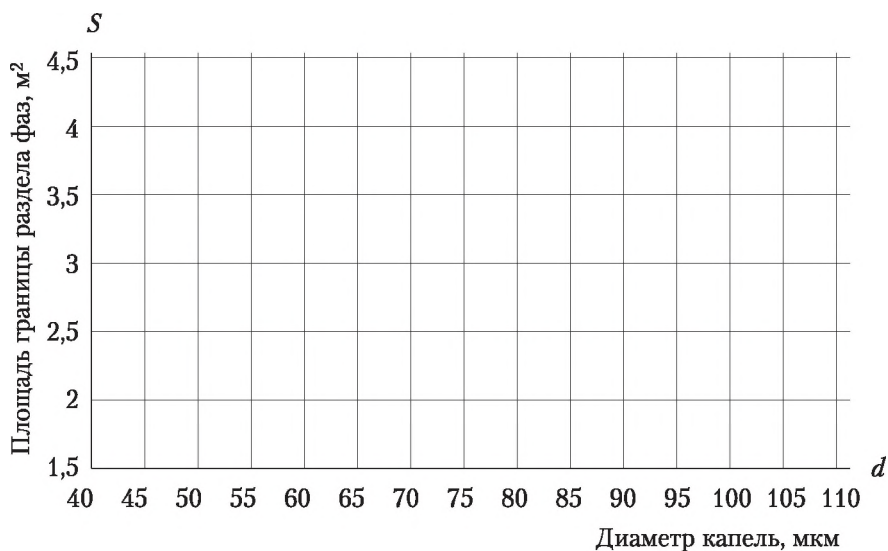


Рис. П.2. Влияние размера капель на площадь границы раздела фаз (поле для построения графика при коллективном обсуждении задания 1.5)

Задание 1.6. Вычислите избыточную поверхностную энергию тумана, образовавшегося при испарении 100 г воды. Как изменится (увеличится, уменьшится, во сколько раз) избыточная поверхностная энергия, если

частицы укрупнятся в размере в три раза? Поверхностное натяжение воды при 298 К $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность — 1000 кг/м³. Радиус частиц тумана следующий.

№ п/п	Средний радиус капли, м	G, Дж
1	$1,1 \cdot 10^{-8}$	
2	$3,2 \cdot 10^{-8}$	
3	$5,4 \cdot 10^{-8}$	
4	$6,8 \cdot 10^{-8}$	
5	$9,5 \cdot 10^{-8}$	
6	$2,8 \cdot 10^{-7}$	
7	$6,7 \cdot 10^{-7}$	
8	$8,6 \cdot 10^{-7}$	
9	$2,2 \cdot 10^{-6}$	
10	$4,6 \cdot 10^{-6}$	
11	$9,0 \cdot 10^{-6}$	
12	$3,3 \cdot 10^{-5}$	
13	$6,8 \cdot 10^{-5}$	
14	$9,1 \cdot 10^{-5}$	

П.2. Строение мицеллы лиофобного золя. Способы получения зольей

Изучите материалы гл. 2, особое внимание обратите на параграф 2.5, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 2.1. При медленном приливании разбавленного раствора вещества *B* к разбавленному раствору вещества *A* (вещество *A* в избытке) возможно образование золя вещества *C*. Запишите строение мицеллы образующегося золя. Обозначьте (подпишите) потенциалопределяющие ионы, противоионы адсорбционного и диффузного слоев, знак заряда коллоидной частицы.

№ п/п	Вещество <i>A</i>	Вещество <i>B</i>	Вещество <i>C</i>
1	NaCl	KH ₂ SbO ₄	NaH ₂ SbO ₄
2	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS
3	AgNO ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ag ₄ [Fe(CN) ₆]
4	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄
5	SnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	SnS
6	BiCl ₃	Na ₂ S	Bi ₂ S ₃
7	NH ₄ CNS	AgNO ₃	AgCNS
8	Cu(NO ₃) ₂	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]

№ п/п	Вещество А	Вещество В	Вещество С
9	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	H_2S	HgS
10	CaCl_2	H_2SO_4	CaSO_4
11	FeCl_3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
12	CuSO_4	H_2S	CuS
13	BaCl_2	K_2SO_4	BaSO_4
14	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	K_2CO_3	CoCO_3

Задание 2.2. При медленном приливании разбавленного раствора вещества В к разбавленному раствору вещества А (вещество А в избытке) возможно образование золя вещества С. Обозначьте (подпишите) потенциалопределяющие ионы, противоионы адсорбционного и диффузного слоев, знак заряда коллоидной частицы.

№ п/п	Вещество А	Вещество В	Вещество С
1	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	PbS
2	NaF	SrCl_2	SrF_2
3	Na_2S	NiSO_4	NiS
4	NH_4CNS	AgNO_3	AgCNS
5	K_2CrO_4	AgNO_3	Ag_2CrO_4
6	KI	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbI_2
7	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	AgNO_3	Ag_2S
8	KI	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgI_2
9	Na_2SiO_3	HCl	H_2SiO_3
10	KCl	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbCl_2
11	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
12	Na_2CO_3	CaCl_2	CaCO_3
13	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
14	NaF	MgCl_2	MgF_2

Задание 2.3. При растворении некоторых веществ в воде происходит их гидролиз, в результате чего возможно образование золя; иногда для этого необходимо нагревание. Напишите формулу мицеллы и укажите знак заряда коллоидных частиц золя, если гидролиз происходит по следующим схемам.

№ п/п	Уравнение реакции
1	$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$
2	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH}$
3	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

№ п/п	Уравнение реакции
4	$\text{SbCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{KCl}$
5	$\text{Na}_3\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH}$
6	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbOHNO}_3 + \text{HNO}_3$
7	$\text{TiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 + 4\text{HCl}$
8	$\text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$
9	$\text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PbO}_3 + 2\text{NaOH}$
10	$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$
11	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + 2\text{NaOH}$
12	$\text{TiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 + 4\text{HCl}$
13	$\text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$
14	$\text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PbO}_3 + 2\text{NaOH}$

Задание 2.4. Напишите формулу мицеллы золя, образующегося в результате гидролиза водного раствора соли в щелочной среде.

№ п/п	Уравнение реакции
1	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa}$
3	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
4	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
5	$\text{BiCl}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{BiOCl} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
7	$\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
8	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
9	$\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaNO}_3$
11	$\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
12	$\text{BeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
13	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
14	$\text{TiCl}_4 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 + 4\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Задание 2.5. Запишите уравнение реакции, в результате которой может образоваться золь вещества С, отметив условия, при которых коллоидные частицы будут иметь указанный знак заряда. Запишите строение мицеллы образующегося золя.

№ п/п	Вещество С	Знак заряда коллоидной частицы
1	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	+
2	CuS	-

№ п/п	Вещество <i>C</i>	Знак заряда коллоидной частицы
3	BaSO ₄	+
4	CoCO ₃	–
5	MgF ₂	+
6	AgCl	–
7	Ca(OH) ₂	+
8	Ni(OH) ₂	–
9	Ag ₂ S	+
10	Al(OH) ₃	–
11	CoCO ₃	+
12	BaSO ₄	–
13	CuS	+
14	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	–

П.3. Устойчивость и коагуляция золей

Изучите материалы гл. 4, особое внимание обратите на параграф 4.4, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 3.1. При медленном приливании разбавленного раствора вещества *B* к разбавленному раствору вещества *A* (вещество *A* в избытке) возможно образование золя вещества *C*. Запишите строение мицеллы образующегося золя. Какие ионы (анионы или катионы) обладают коагулирующим действием при добавлении к золю электролита? Расставьте электролиты-коагуляторы в порядке уменьшения коагулирующего действия, дайте пояснения. Может ли вызвать перезарядку золя или явление неправильных рядов коагуляции добавление какого-либо из этих электролитов?

№ п/п	Вещество <i>A</i>	Вещество <i>B</i>	Вещество <i>C</i>	Коагуляторы
1	Cu(NO ₃) ₂	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	NaCl, K ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃
2	Hg(NO ₃) ₂	H ₂ S	HgS	BaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , Ca(CH ₃ COO) ₂
3	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	Zn(NO ₃) ₂ , AlCl ₃ , CH ₃ COONa
4	FeCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	K ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃ , AlCl ₃
5	CuSO ₄	H ₂ S	CuS	CH ₃ COOH, CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄
6	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	BaSO ₄	NH ₄ Cl, AlCl ₃ , Zn(CH ₃ COO) ₂
7	Co(NO ₃) ₂	K ₂ CO ₃	CoCO ₃	KNO ₃ , NH ₄ Cl, ZnSO ₄
8	NaCl	KH ₂ SbO ₄	NaH ₂ SbO ₄	NH ₄ Cl, K ₂ SO ₄ , FeCl ₃
9	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS	NH ₄ Cl, Na ₂ SO ₄ , CH ₃ COONa

№ п/п	Вещество А	Вещество В	Вещество С	Коагуляторы
10	AgNO ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	NH ₄ NO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₄
11	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	NaNO ₃ , NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₄
12	SnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	SnS	Na ₂ SO ₄ , Ca(CH ₃ COO) ₂ , KCl
13	Bi(NO ₃) ₂	Na ₂ S	BiS	NH ₄ Cl, NaNO ₃ , ZnCl ₂
14	NH ₄ CNS	AgNO ₃	AgCNS	Ca(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl, Na ₂ SO ₄

Задание 3.2. При медленном приливании разбавленного раствора вещества В к разбавленному раствору вещества А (вещество А в избытке) возможно образование золя вещества С. Какие ионы (анионы или катионы) обладают коагулирующим действием при добавлении к золю электролита? Запишите строение мицеллы образующегося золя. Расставьте электролиты-коагуляторы в порядке уменьшения коагулирующего действия, дайте пояснения.

№ п/п	Вещество А	Вещество В	Вещество С	Коагуляторы
1	KI	Hg(NO ₃) ₂	HgI ₂	KNO ₃ , ZnCl ₂ , NH ₄ NO ₃
2	Na ₂ SiO ₃	HCl	H ₂ SiO ₃	Na ₂ SO ₄ , Fe(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl
3	KCl	Pb(NO ₃) ₂	PbCl ₂	NaNO ₃ , ZnCl ₂ , FeCl ₃
4	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cu(NO ₃) ₂	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	NaCl, K ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃
5	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaCO ₃	NaF, Ca(NO ₃) ₂ , AlCl ₃
6	K ₄ [Fe(CN) ₆]	FeSO ₄	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	KNO ₃ , Zn(NO ₃) ₂ , AlCl ₃
7	NaF	MgCl ₂	MgF ₂	NaBr, Co(NO ₃) ₂ , Al ₂ (SO ₄) ₃
8	(NH ₄) ₂ S	Pb(CH ₃ COO) ₂	PbS	NaNO ₃ , Al(NO ₃) ₃ , NH ₄ Cl
9	NaF	SrCl ₂	SrF ₂	ZnCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , NaCl
10	Na ₂ S	NiSO ₄	NiS	NH ₄ Cl, Na ₂ SO ₄ , KCl
11	NH ₄ CNS	AgNO ₃	AgCNS	KNO ₃ , CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄
12	K ₂ CrO ₄	AgNO ₃	Ag ₂ CrO ₄	Zn(NO ₃) ₂ , NH ₄ NO ₃ , NaCl
13	KI	Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂	CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , AlBr ₃
14	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	Ba(NO ₃) ₂ , AlBr ₃ , Na ₂ SO ₄

Задание 3.3. Вычислите значение порога коагуляции золя As₂S₃, если для коагуляции V_{золя} мл золя потребовалось V_{эл} мл раствора электролита концентрацией C_{эл} моль/л.

№ п/п	Электролит	V _{золя} , мл	V _{эл} , мл	C _{эл} , моль/л	Порог коагуляции, моль/л
1	NaCl	10	1,2	0,5	
2	NaCl	15	1,75	0,5	
3	NaCl	20	1,24	1,0	

№ п/п	Электролит	$V_{\text{золя}}, \text{ мл}$	$V_{\text{эл}}, \text{ мл}$	$C_{\text{эл}}, \text{ моль/л}$	Порог коагуляции, моль/л
4	NaCl	25	1,5	1,0	
5	MgCl ₂	10	0,2	0,05	
6	MgCl ₂	15	0,32	0,05	
7	MgCl ₂	20	0,17	0,1	
8	MgCl ₂	25	0,22	0,1	
9	MgCl ₂	30	0,15	0,2	
10	AlCl ₃	10	0,1	0,01	
11	AlCl ₃	15	0,3	0,005	
12	AlCl ₃	20	1,5	0,001	
13	AlCl ₃	25	2	0,001	
14	AlCl ₃	30	0,5	0,005	

При коллективном обсуждении вычислите средние значения порогов коагуляции для каждого из трех электролитов и проверьте выполняемость правила Шульце — Гарди:

порог коагуляции золя раствором NaCl: $C_1 = ?$

порог коагуляции золя раствором MgCl₂: $C_2 = ?$

порог коагуляции золя раствором AlCl₃: $C_3 = ?$

соотношения $C_1/C_2 = ?$, $C_1/C_3 = ?$, $C_1 : C_2 : C_3 = ?$

П.4. Электрокинетические явления

Изучите материалы гл. 5, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 4.1. При электрофорезе золя берлинской лазури, полученного при взаимодействии разбавленных растворов хлорида железа FeCl₃ и желтой кровяной соли K₄[Fe(CN)₆], наблюдалось движение окрашенных частиц золя в направлении отрицательного электрода. За несколько минут (время τ) частицы сдвигались на несколько миллиметров (сдвиг l).

Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость — 80, расстояние между электродами — 178 мм.

Запишите строение мицеллы, вычислите значение электрокинетического потенциала (без учета коэффициента формы частиц), используя следующие данные.

№ п/п	Напряжение, В	Сдвиг l , мм	Время τ , мин
1	25	5	12
2	26	5	12
3	27	2	6
4	25	5	15

№ п/п	Напряжение, В	Сдвиг l , мм	Время τ , мин
5	25	5	18
6	27	5	20
7	27	4	20
8	30	5	20
9	30	6	36
10	30	5	24
11	26	2	20
12	26	2	15
13	30	3	18
14	30	2	12

Задание 4.2. При электрофорезе золя берлинской лазури, полученного при взаимодействии разбавленных растворов хлорида железа FeCl_3 и желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, наблюдалось движение окрашенных частиц золя в направлении положительного электрода. За несколько минут (время τ) частицы сдвигались на несколько миллиметров (сдвиг l).

Измерения проводили при разных концентрациях добавленного к золю электролита NaCl . Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость — 80, расстояние между электродами — 203 мм.

Запишите строение мицеллы, вычислите значение электрокинетического потенциала (считая частицы сферическими), используя следующие данные.

№ п/п	Концентрация электролита $C_{\text{эл}}$, моль/л	$\lg C_{\text{эл}}$	Напряжение, В	Сдвиг l , мм	Время τ , мин	ζ -потенциал, В
1	$1 \cdot 10^{-5}$		28	3	7	
2	$2 \cdot 10^{-5}$		29	3	8	
3	$4 \cdot 10^{-5}$		24	2	7	
4	$6 \cdot 10^{-5}$		31	2	6	
5	$8 \cdot 10^{-5}$		28	3	11	
6	$1 \cdot 10^{-4}$		26	3	12,5	
7	$2 \cdot 10^{-4}$		31	3	11	
8	$4 \cdot 10^{-4}$		30	3	15	
9	$6 \cdot 10^{-4}$		30	4	25	
10	$8 \cdot 10^{-4}$		30	2	14	
11	$1 \cdot 10^{-3}$		29	4	30	
12	$2 \cdot 10^{-3}$		28	1	10	

№ п/п	Концентрация электролита $C_{эл}$, моль/л	$\lg C_{эл}$	Напряжение, В	Сдвиг l , мм	Время τ , мин	ζ -потенциал, В
13	$4 \cdot 10^{-3}$		32	1	10	
14	$6 \cdot 10^{-3}$		28	1	13	

При коллективном обсуждении в аудитории постройте графическую зависимость величины ζ -потенциала от логарифма концентрации электролита (рис. П.3).

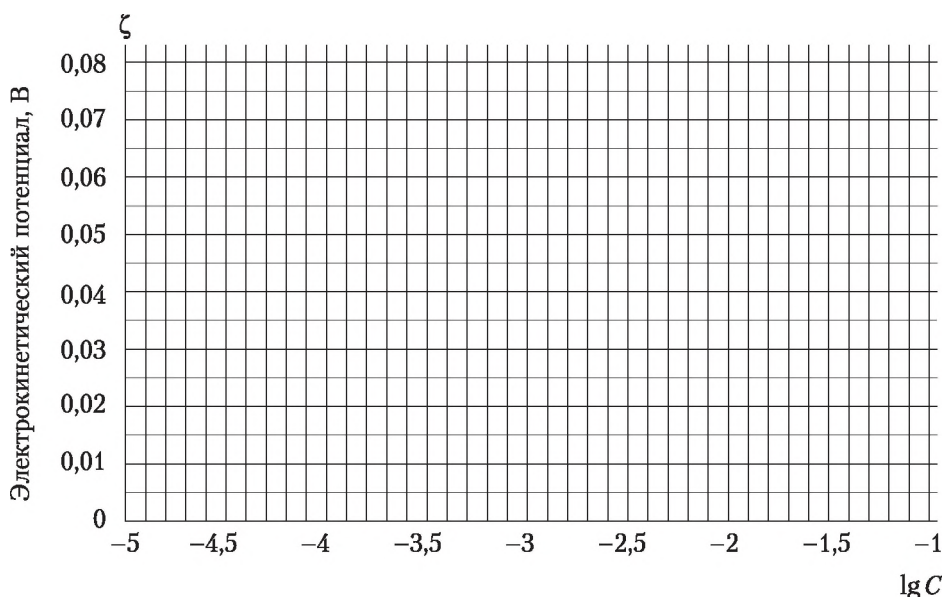


Рис. П.3. Зависимость ζ -потенциала золя от концентрации добавленного электролита (поле для построения графика при коллективном обсуждении задания 4.2)

Задание 4.3. При электроосмосе 0,001 М раствора KCl через пористую кварцевую мембрану наблюдается постепенное перемещение жидкости в сторону отрицательно заряженного электрода. Измерялся объем перенесенной через мембрану раствора $V_{р-ра}$ за время τ . Удельная электропроводность раствора $\chi(0,001 \text{ М KCl}) = 14,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, вязкость дисперсионной среды $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 80$. Вычислите значение электрокинетического потенциала, используя следующие данные.

№ п/п	Сила тока, мА	Объем перенесенной жидкости $V_{р-ра}$, мл	Время τ , с
1	2,00	2,28	300
2	2,05	2,30	300
3	2,10	2,45	300
4	2,15	2,40	290

№ п/п	Сила тока, мА	Объем перенесенной жидкости $V_{\text{р-ра}}$, мл	Время τ , с
5	2,05	4,50	600
6	2,00	2,20	280
7	2,00	4,67	600
8	2,15	1,63	200
9	2,15	1,27	170
10	2,05	3,22	420
11	2,05	3,91	510
12	2,10	4,04	515
13	2,10	4,03	525
14	2,00	2,74	522

Задание 4.4. При течении под давлением раствора KCl через пористую диафрагму возникает разность потенциалов $U_{\text{теч}}$. Удельная электропроводность раствора $\chi(0,001 \text{ M KCl}) = 14,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 80$. Вычислите значение электрокинетического потенциала, учитывая изменение скорости течения жидкости по радиусу капилляра.

№ п/п	$U_{\text{теч}}$, мВ	Давление ΔP , атм	№ п/п	$U_{\text{теч}}$, мВ	Давление ΔP , атм
1	200	2	8	16	1,6
2	180	2	9	13	1,6
3	400	4	10	27	3
4	380	4	11	26	3
5	480	5	12	33	3,5
6	450	5	13	17	2
7	150	1,5	14	13	1,5

П.5. Адгезия и смачивание.

Равновесие на искривленной границе раздела фаз

Изучите материалы гл. 6, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 5.1. Рассчитайте работу адгезии для жидкости, смачивающей твердое вещество, если известны краевой угол и поверхностное натяжение жидкости.

№ п/п	Жидкость	Твердое тело	Краевой угол, град	Поверхностное натяжение $10^{-3} \sigma$, Дж/м ²
1	Вода	Фторопласт	108	72,75
2	Глицерин	Фторопласт	100	63,2

№ п/п	Жидкость	Твердое тело	Краевой угол, град	Поверхностное натяжение $10^{-3} \sigma$, Дж/м ²
3	Триэтилфосфат	Фторопласт	75	40,9
4	Бензол	Фторопласт	46	28,9
5	Вода	Графит	90	72,75
6	Ртуть	Стекло	130	475
7	Вода	Парафин	111	72,75
8	Вода	Полиэтилен	95	72,75
9	Вода	Полипропилен	83	72,75
10	Вода	Стекло	15	72,75
11	Вода	Малахит	17	72,75
12	Вода	Тальк	69	72,75
13	Вода	Сера	69	72,75
14	Вода	Графит	60	72,75

Задание 5.2. Рассчитайте коэффициент растекания жидкости по твердой поверхности, если известны краевой угол смачивания и поверхностное натяжение жидкости. Будет ли происходить растекание?

№ п/п	Жидкость	Твердое тело	Краевой угол, град	Поверхностное натяжение $10^{-3} \sigma$, Дж/м ²
1	Вода	Малахит	17	72,75
2	Ртуть	Стекло	130	475
3	Вода	Тальк	69	72,75
4	Бензол	Фторопласт	46	28,9
5	Вода	Сера	69	72,75
6	Глицерин	Фторопласт	100	63,2
7	Вода	Графит	60	72,75
8	Вода	Стекло	15	72,75
9	Триэтилфосфат	Фторопласт	75	40,9
10	Вода	Полипропилен	83	72,75
11	Вода	Фторопласт	108	72,75
12	Глицерин	Фторопласт	100	63,2
13	Триэтилфосфат	Фторопласт	75	40,9
14	Ртуть	Стекло	130	475

Задание 5.3. Вычислите межфазное натяжение на границе между твердым веществом и водой (293 K), зная растворимость дисперсных частиц твердого вещества радиусом r , исходя из следующих данных.

№ п/п	Твердое веще- ство	Произведение растворимости ПР	Плотность ρ , кг/м ³	Радиус частиц $10^{-6} r$, м	Растворимость C частиц радиу- сом r , моль/л
1	PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	8370	0,44	$2,111 \cdot 10^{-3}$
2	PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	8370	0,54	$2,083 \cdot 10^{-3}$
3	PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	8370	0,72	$2,059 \cdot 10^{-3}$
4	PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	8370	1,05	$2,042 \cdot 10^{-3}$
5	PbF ₂	$3,2 \cdot 10^{-8}$	8370	2,14	$2,023 \cdot 10^{-3}$
6	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	4500	0,20	$1,368 \cdot 10^{-5}$
7	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	4500	0,30	$1,252 \cdot 10^{-5}$
8	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	4500	0,40	$1,198 \cdot 10^{-5}$
9	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	4500	0,50	$1,167 \cdot 10^{-5}$
10	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	4500	0,60	$1,146 \cdot 10^{-5}$
11	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$	6160	0,16	$1,323 \cdot 10^{-3}$
12	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$	6160	0,20	$1,310 \cdot 10^{-3}$
13	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$	6160	0,27	$1,297 \cdot 10^{-3}$
14	PbI ₂	$8 \cdot 10^{-9}$	6160	0,39	$1,286 \cdot 10^{-3}$

Задание 5.4. Определите равновесное давление паров жидкости при 293 К над каплями радиусом r , исходя из данных о давлении насыщенного пара P_s , плотности жидкости ρ , поверхностном натяжении σ .

№ п/п	Жидкость	Формула	P_s , мм рт. ст.	ρ , кг/м ³	$10^{-3} \sigma$, Дж/м ²	$10^{-9} r$, м
1	Ацетон	CH ₃ COCH ₃	229	791	23,7	50
2	Бензол	C ₆ H ₆	96	879	28,9	100
3	Вода	H ₂ O	23,8	997	72,75	80
4	Гексан	C ₆ H ₁₄	151	660	18,4	60
5	Диэтиловый эфир	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	537	714	16,5	100
6	н-Пропанол	C ₃ H ₇ ОН	14,5	804	23,6	90
7	изо-Пропанол	C ₃ H ₇ ОН	40	789	21,7	10
8	Сероуглерод	CS ₂	298	1263	33,6	50
9	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	28	866	28,4	60
10	Четыреххлористый углерод	CCl ₄	115	1595	25,68	90
11	Хлороформ	CH ₃ Cl	199	1489	27,1	120
12	Циклогексан	C ₆ H ₁₂	115	494	34	150

№ п/п	Жидкость	Формула	P_s , мм рт. ст.	ρ , кг/м ³	$10^{-3} \sigma$, Дж/м ²	$10^{-9} r$, м
13	Этанол	C_2H_5OH	59	1018	21,9	60
14	Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	73	1114	23,75	50

Задание 5.5. Поверхностное натяжение жидкости, хорошо смачивающей стекло, измеряют, определяя разницу Δh между высотой капиллярного поднятия жидкости в U-образном сосуде с разной толщиной капилляров. Диаметры капилляров сосуда 0,5 и 1,0 мм. Рассчитайте поверхностное натяжение жидкости, исходя из следующих данных.

№ п/п	Плотность жидкости ρ , г/см ³	Разница между уровнями капиллярного поднятия Δh , мм
1	0,998	29,7
2	0,851	12,3
3	0,791	12,2
4	0,660	11,4
5	1,204	14,9
6	0,626	10,4
7	1,263	10,4
8	1,594	6,6
9	1,489	7,4
10	0,789	11,4
11	1,260	20,5
12	0,821	11,3
13	0,714	9,7
14	0,867	13,4

П.6. Адсорбция и адсорбционные свойства дисперсных систем

Изучите материалы гл. 7, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 6.1. Измерено поверхностное натяжение водных растворов органических веществ при нескольких концентрациях растворенного вещества ($C_1 = 0,0078$ моль/л, $C_2 = 0,0156$ моль/л, $C_3 = 0,0312$ моль/л и $C_4 = 0,0625$ моль/л) при температуре 298 К. Используя фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса, вычислите значения избыточной адсорбции Γ на границе «раствор — воздух» из растворов с концентрациями 0,0117 моль/л (среднее значение между C_1 и C_2), 0,0234 моль/л (среднее значение между C_2 и C_3) и 0,0469 моль/л (среднее значение между C_3 и C_4) и постройте изотерму адсорбции в координатах « Γ — C » по следующим данным о зависимости поверхностного натяжения от концентрации.

№ п/п	Вещество	Поверхностное натяжение растворов $10^{-3} \sigma$, Дж/м ² при разных концентрациях C			
		$C_1 = 0,0078$	$C_2 = 0,0156$	$C_3 = 0,0312$	$C_4 = 0,0625$
1	<i>n</i> -Бутанол	70,7	69,2	66,0	61,5
2	<i>o</i> -Крезол	69,6	67,0	62,0	55,2
3	Метилэтилкетон	71,0	70,3	68,5	65,5
4	Диэтилкетон	70,6	68,4	65,2	60,8
5	Валериановая кислота	67,0	62,8	56,5	50,0
6	Изовалериановая кислота	66,9	63,3	57,5	50,7
7	Изомасляная кислота	69,6	68,3	65,2	60,5
8	Пропилацетат	66,4	62,5	57,7	51,4
9	Этилацетат	69,6	68,0	65,1	61,5
10	Метилпропионат	69,8	68,4	65,9	62,1
11	Масляная кислота	70,2	70,0	69,7	69,0
12	1-Пропанол	71,8	70,9	69,1	66,7
13	Пропионовая кислота	71,7	71,0	69,5	67,3
14	<i>n</i> -Капроновая кислота	65,0	59,6	52,1	42,8

Задание 6.2. Определены величины адсорбции поверхностно-активных веществ при нескольких концентрациях ($C_1 = 0,1$ моль/л, $C_2 = 0,2$ моль/л, $C_3 = 0,3$ моль/л и $C_4 = 0,4$ моль/л). Постройте графическую зависимость в линейных координатах уравнения Ленгмюра и определите площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в мономолекулярном поверхностном слое, по следующим данным.

№ п/п	Адсорбция $10^{-6} \Gamma$, моль/м ² , при разных концентрациях раствора			
	$C_1 = 0,1$ моль/л	$C_2 = 0,2$ моль/л	$C_3 = 0,3$ моль/л	$C_4 = 0,4$ моль/л
1	6,99	7,32	7,44	7,50
2	7,36	7,71	7,84	7,90
3	6,86	7,19	7,31	7,37
4	7,55	7,91	8,04	8,11
5	7,19	7,53	7,65	7,71
6	7,95	8,32	8,46	8,50
7	7,75	8,11	8,25	8,31
8	6,71	7,03	7,14	7,20
9	6,56	6,88	6,99	7,04
10	6,43	6,73	6,84	6,90
11	4,86	5,85	6,38	6,69

№ п/п	Адсорбция 10^{-6} Г, моль/м ² , при разных концентрациях раствора			
	$C_1 = 0,1$ моль/л	$C_2 = 0,2$ моль/л	$C_3 = 0,3$ моль/л	$C_4 = 0,4$ моль/л
12	3,90	5,20	5,85	6,24
13	5,24	6,32	6,89	7,23
14	4,21	5,62	6,32	6,74

Задание 6.3. При адсорбции жирных кислот на поверхности активированного угля площадь, занимаемая одной молекулой в адсорбционном слое, равна $21 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу. Рассчитайте удельную поверхность активированного угля по следующим данным об абсолютной удельной адсорбции кислот на поверхности адсорбента.

№ п/п	Адсорбция 10^{-3} а, моль/г, при разных концентрациях раствора			
	$C_1 = 0,1$ моль/л	$C_2 = 0,2$ моль/л	$C_3 = 0,3$ моль/л	$C_4 = 0,4$ моль/л
1	0,792	1,056	1,188	1,267
2	0,857	1,142	1,285	1,371
3	0,923	1,231	1,385	1,477
4	0,988	1,318	1,483	1,581
5	1,055	1,407	1,583	1,688
6	1,120	1,493	1,680	1,792
7	1,187	1,582	1,780	1,899
8	1,252	1,669	1,878	2,003
9	1,318	1,760	1,978	2,109
10	1,773	1,901	1,946	1,973
11	1,862	1,996	2,043	2,071
12	1,955	2,096	2,145	2,175
13	2,053	2,200	2,252	2,284
14	2,156	2,311	2,365	2,398

П.7. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

Изучите материалы гл. 8, особое внимание обратите на параграфы 8.2 и 8.3, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 7.1. Определите среднеквадратичный сдвиг за 3 с для капель эмульсии масло/вода, исходя из следующих данных.

№ п/п	Радиус капли r , нм	T , К	Вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \eta$, Па · с
1	15	273	1,792
2	15	283	1,308

№ п/п	Радиус капли r , нм	T , К	Вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \eta$, Па · с
3	20	293	1,005
4	20	298	0,894
5	25	303	0,801
6	25	313	0,656
7	30	323	0,469
8	30	273	1,792
9	35	283	1,308
10	35	293	1,005
11	40	298	0,894
12	40	303	0,801
13	45	313	0,656
14	45	323	0,469

Задание 7.2. Определите коэффициент диффузии для капель эмульсии масло/вода, исходя из следующих данных.

№ п/п	Радиус капли r , нм	T , К	Вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \eta$, Па · с
1	30	273	1,792
2	35	283	1,308
3	35	293	1,005
4	40	298	0,894
5	40	303	0,801
6	45	313	0,656
7	45	323	0,469
8	30	273	1,792
9	35	283	1,308
10	35	293	1,005
11	40	298	0,894
12	40	303	0,801
13	45	313	0,656
14	45	323	0,469

Задание 7.3. Вычислите осмотическое давление золя при температуре 293 К, исходя из следующих данных.

№ п/п	Средний радиус частиц r , нм	Массовая концентрация частиц золя C , г/л	Дисперсная фаза	Плотность частиц дисперсной фазы ρ , кг/м ³
1	100	5	BaCO ₃	4430
2	100	7	BaSO ₄	4500
3	100	10	Fe(OH) ₃	3500
4	150	6	CdS	4800
5	150	8	AgCl	5500
6	150	4	PbS	7500
7	150	6	As ₂ S ₃	3400
8	200	10	BaCO ₃	4430
9	200	3	BaSO ₄	4500
10	200	2	Fe(OH) ₃	3500
11	250	5	CdS	4800
12	250	9	AgCl	5500
13	250	7	PbS	7500
14	250	7	As ₂ S ₃	3400

Как изменится (увеличится, уменьшится, во сколько раз) осмотическое давление, если частицы укрупнятся в 10 раз?

Задание 7.4. Известный французский физик Жан Батист Перрен в период 1908—1913 гг. занимался экспериментальным исследованием броуновского движения. Перрену после нескольких месяцев центрифугирования удалось получить несколько десятых долей грамма однородных частиц гуммигута и измерить характеристики их движения. Перрен добился подтверждающих теорию результатов. Эти знаменитые опыты по изучению броуновского движения послужили подтверждением существования молекул и позволили определить числовое значение числа Авогадро.

Ниже приведены результаты измерения среднеквадратичного сдвига частиц гуммигута (радиус частиц — 0,212 мкм, температура — 290 К, вязкость среды — 10^{-3} Па · с). На основании этих результатов вычислите значение числа Авогадро, при коллективном обсуждении — среднее значение N_A . Перрен проверил полученное им значение числа Авогадро с помощью пяти различных типов наблюдений и нашел, что оно удовлетворяет им всем с учетом минимальной экспериментальной ошибки (принятое ныне значение этого числа составляет примерно $6,02 \cdot 10^{23}$; Перрен получил более высокую величину).

№ п/п	Время сдвига τ , с	Величина сдвига x , мкм	N_A
1	30	7,09	
2	60	10,65	
3	90	11,31	

№ п/п	Время сдвига τ , с	Величина сдвига x , мкм	N_A
4	120	15,54	
5	150	16,26	
6	180	17,19	
7	210	20,30	
8	20	6,43	
9	40	8,83	
10	50	9,32	
11	80	11,30	
12	100	12,04	
13	140	16,82	
14	170	18,65	

П.8. Седиментационная устойчивость дисперсных систем

Изучите материалы гл. 8, особое внимание обратите на параграф 8.4, разберите приведенные там примеры и выполните следующие задания.

Задание 8.1. В 1926 г. Ж. Б. Перрен получил Нобелевскую премию по физике «За работу по дискретной природе материи, и в особенности за открытие седиментационного равновесия».

Перрен провел несколько тысяч наблюдений, подсчитывая число частиц на разной глубине в одной капле жидкости с шагом по глубине всего в двенадцать сотых миллиметра. Поднимая или опуская тубус, микроскоп можно фокусировать на слои, лежащие выше или ниже предыдущего. Числовые характеристики столь хорошо согласовались с предсказаниями молекулярной теории, что результаты опытов Перрена были широко признаны как решающее подтверждение существования молекул.

Ниже приведены результаты измерений числа частиц n на высоте h от дна кюветы. Радиус частиц гуммигута — 0,212 мкм, плотность — 1300 кг/м³, температура — 290 К, плотность среды — 1060 кг/м³. Подтвердите применимость гипсометрического закона к распределению по высоте частиц гуммигута постоянством значений N_A , используя значения n на разной высоте h (между значениями $a - b$, $a - c$, $a - d$), исходя из следующих данных.

№ п/п		h , мкм	n	№ п/п		h , мкм	n	№ п/п		h , мкм	n
1	a	5	100	6	a	10	100	11	a	5	100
	b	35	47		b	30	61		b	25	61
	c	65	23		c	60	29		c	50	29
	d	95	12		d	90	14		d	75	15

№ п/п		h , мкм	n	№ п/п		h , мкм	n	№ п/п		h , мкм	n
2	a	10	100	7	a	4	100	12	a	12	100
	b	30	62		b	8	91		b	24	75
	c	50	38		c	16	75		c	48	41
	d	70	24		d	32	51		d	96	13
3	a	5	100	8	a	5	100	13	a	10	100
	b	25	61		b	15	78		b	30	61
	c	50	29		c	45	38		c	60	29
	d	75	15		d	135	4		d	90	14
4	a	10	100	9	a	15	100	14	a	5	100
	b	20	78		b	30	69		b	25	61
	c	40	48		c	45	47		c	50	29
	d	80	18		d	60	32		d	75	15
5	a	3	100	10	a	12	100				
	b	9	86		b	24	75				
	c	27	55		c	48	41				
	d	81	14		d	96	13				

Задание 8.2. Рассчитайте время, за которое частицы дисперсной фазы радиуса r оседут в воде на дно стакана высотой 30 см. Плотность воды — 1000 кг/м^3 , вязкость — $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

№ п/п	Дисперсная фаза	Плотность дисперсной фазы, кг/м^3	$10^{-3} r$, мм
1	BaCO_3	4430	0,20
2	BaSO_4	4500	0,25
3	Fe(OH)_3	3500	0,30
4	CdS	4800	0,35
5	AgCl	5500	0,40
6	PbS	7500	0,20
7	As_2S_3	3400	0,25
8	PbI_2	6160	0,30
9	PbF_2	8370	0,35
10	Fe_2O_3	5600	0,40
11	As_2S_3	3400	0,25
12	PbI_2	6160	0,30

№ п/п	Дисперсная фаза	Плотность дисперсной фазы, кг/м ³	10 ⁻³ r , мм
13	PbF ₂	8370	0,35
14	Fe ₂ O ₃	5600	0,40

Задание 8.3. Изучена скорость седиментации суспензии глины в воде. Плотность дисперсной фазы (глины) — 1950 кг/м³, плотность дисперсионной среды (воды) — 1000 кг/м³, вязкость дисперсионной среды — $1,005 \times 10^{-3}$ Па · с. Рассчитайте средний радиус частиц глины по следующим данным.

№ п/п	Время оседания τ , мин	Высота оседания h , см
1	2	2,47
2	3	8,34
3	4	19,8
4	5	38,6
5	6	66,7
6	1	15,1
7	2	39,5
8	0,5	12,5
9	1,5	46,3
10	0,5	18,7
11	10	12
12	8	16
13	5	28
14	6	40

Лабораторные работы

В данном разделе приведено описание типовых лабораторных работ по курсу «Коллоидная химия», даны методические указания по их выполнению.

Л.1. Получение и свойства дисперсных систем

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 1–4, обратив особое внимание на параграфы 1.4, 2.3–2.5, 3.2, 4.4.

Цель работы. Приготовление золей методами химической и физической конденсации и пептизации, наблюдение дифракционного рассеяния света (эффект Тиндаля), коагуляция золей электролитами, определение знака заряда коллоидных частиц.

Реактивы и оборудование. Растворы KMnO_4 0,1%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1%, FeCl_3 нас., $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нас., CuSO_4 10%, CoSO_4 1%, раствор канифоли в этиловом спирте, раствор серы в этиловом спирте, раствор парафина в этиловом спирте, AlCl_3 30%, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20%, Cr_2Cl_3 2%, Na_2HPO_4 10%, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 2%, CuCl_2 2%, NH_3 конц., Na_2SO_4 0,1 М, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 М, дистиллированная вода.

Стаканы химические с делениями объемом 50, 100 и 150 мл, пробирки, мензурки, цилиндры, пипетки, конические колбы, воронки, фильтровальная бумага, стеклянные палочки для перемешивания, лазерная указка.

Методические указания. *Получение золей.* В зависимости от условий опыта реакции проводите в химических стаканах с делениями, если требуется разбавление раствора до 10, 20, 30, 40 или 50 мл, используйте стаканы объемом 50 мл, если требуется разбавление до 100 мл — стаканы объемом 100 или 150 мл. Добавление реагентов производите при постоянном перемешивании. Получение золей методами *химической конденсации* связано с проведением реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимых соединений, большинство которых окрашено. Будьте внимательны, при добавлении реактивов не касайтесь пипеткой стенок пробирки, иначе осадок выпадет внутри пипетки или загрязнит общие реактивы.

Для *наблюдения коагуляции и определения знака заряда коллоидной частицы* в опытах № 1–6 и 10–14 разделите полученный золь на две пробы в пробирки; используйте электролиты, содержащие в паре однозарядный катион — многозарядный анион (например, Na_2SO_4) и многозарядный катион — однозарядный анион (например, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Напомним, что коагулирующее действие оказывают только ионы, противоположные по заряду ядру коллоидной частицы, а пороги коагуляции одно- и многозарядных ионов существенно различаются. Таким образом, если коагуля-

цию золя вызовет небольшое количество электролита, содержащего многозарядный катион, то коллоидные частицы золя заряжены отрицательно; и наоборот, если коагуляцию золя вызовет небольшое количество электролита, содержащего многозарядный анион, то коллоидные частицы золя заряжены положительно. Электролиты добавляйте маленькими каплями, из примерного расчета на 5 мл золя Na_2SO_4 0,1 М — 2–3 капли, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 М — 1–2 капли. Не забывайте, что коагуляция происходит не мгновенно, а порог коагуляции зависит от многих факторов. Учтите возможность перезарядки золя.

Если определить знак заряда коллоидной частицы по коагуляции не удастся, применяйте метод капиллярного анализа: нанесите каплю золя на фильтровальную бумагу. При контакте с водой целлюлозные стенки капилляров бумаги заряжаются отрицательно, а вода — положительно, поэтому положительно заряженные частицы будут оседать на стенках капилляров. Отрицательные частицы не притягиваются к стенкам капилляров и распределяются вместе с дисперсионной средой. Золь с положительными частицами дает пятно, окрашенное в центре и бесцветное по краям, золь с отрицательными частицами дает равномерно окрашенное пятно.

Для наблюдения эффекта Тиндаля используйте лазерную указку, будьте осторожны: попадание луча света непосредственно в глаз опасно для здоровья.

Обратите внимание на то, что эффект Тиндаля наблюдается только в разбавленных золях; в густых концентрированных золях этот эффект практически не выражен.

Выполнение работы

1. Метод химической конденсации. Реакции восстановления

Опыт № 1. Золь диоксида марганца

Восстановление соли марганца тиосульфатом. 2 мл 0,1%-ного раствора KMnO_4 разбавляют водой до 20 мл. В разбавленный раствор вводят по капле 0,5 мл 1%-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

2. Метод химической конденсации. Реакции обмена

Опыт № 2. Золь берлинской лазури (+)

0,1 мл насыщенного (47%) раствора FeCl_3 разбавляют водой до 100 мл. В разбавленный раствор при перемешивании вводят одну маленькую каплю насыщенного (20%) раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется прозрачный золь гексацианоферрата(II) железа(III) — берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ интенсивного синего цвета.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

Примечание. Берлинскую лазурь можно получить, добавляя к растворам гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли) соли трехвалентного железа. При этом в зависимости от условий проведения реакция может идти по уравнениям:

1) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$, получающийся гексацианоферрат(II) калия-железа(III) растворим, поэтому носит название *растворимая берлинская лазурь*;

2) $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\downarrow + 12\text{KCl}$, образующийся нерастворимый гексацианоферрат(II) железа(III) носит название *нерастворимая берлинская лазурь*.

Опыт № 3. Золь берлинской лазури (–)

0,5 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при перемешивании одну каплю насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется прозрачный золь берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ интенсивного синего цвета.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

Опыт № 4. Золь гексацианоферрата(II) меди(II)

0,5 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при перемешивании 3–4 капли 10%-ного раствора CuSO_4 . Образуется красноватый золь гексацианоферрата(II) меди(II).

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

Опыт № 5. Золь гексацианоферрата(II) кобальта

2 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при переме-

шивании 1—2 капли 0,1%-ного раствора CoSO_4 . Образуется зеленый золь гексацианоферрата(II) кобальта(II).

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na_2SO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	

3. Метод химической конденсации. Реакция гидролиза

Опыт № 6. Золь гидроксида железа(III)

100 мл дистиллированной воды нагревают до кипения и вливают пять капель насыщенного раствора FeCl_3 . Через несколько минут кипячения образуется красно-коричневый золь гидроксида железа(III). При разбавлении раствора и нагревании (реакция эндотермична) равновесие смещается в сторону образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na_2SO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	

4. Метод физической конденсации. Замена растворителя

Опыт № 7. Золь канифоли в воде

К 10 мл воды добавляют при взбалтывании 5—10 капель 10%-ного раствора канифоли в этиловом спирте. Образуется опалесцирующий золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Эффект Тиндаля

Опыт № 8. Золь серы в воде

К 10 мл воды добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного раствора серы в ацетоне (или в спирте). Образуется голубовато-белый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Эффект Тиндаля

Опыт № 9. Золь парафина в воде

К 10 мл воды добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного раствора парафина в этиловом спирте. Образуется опалесцирующий золь парафина в воде.

Эффект Тиндаля

5. Метод пептизации. Адсорбционная пептизация

Опыт № 10. Золь гидроксида алюминия

2 мл 30%-ного раствора AlCl_3 разбавляют водой до 40 мл. При перемешивании добавляют по каплям 20%-ный раствор карбоната (или гидрокарбоната) аммония до тех пор, пока выпадающий осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ не будет растворяться с трудом. Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия. Убедиться в образовании золя можно, проверив систему на наличие эффекта Тиндаля.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

Опыт № 11. Золь гидроксида хрома(III)

5 мл 2%-ного раствора CrCl_3 разбавляют водой до 50 мл. При перемешивании добавляют по каплям 20%-ный раствор карбоната (или гидрокарбоната) аммония до тех пор, пока выпадающий осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не будет растворяться с трудом. Образуется зеленоватый золь гидроксида хрома(III).

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

Опыт № 12. Золь фосфата железа(III)

2 мл насыщенного раствора FeCl_3 разбавляют водой до 20 мл. При перемешивании добавляют по каплям 10%-ный раствор Na_2HPO_4 до тех пор, пока не перестанет растворяться выпадающий фосфат железа(III). Образуется зеленовато-белый золь.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

Опыт № 13. Золь молибдата железа(III)

2 мл 2%-ного раствора K_2MoO_4 разбавляют водой до 20 мл. При перемешивании добавляют одну каплю насыщенного раствора FeCl_3 . Выпадающий молибдат железа пептизируется при взбалтывании с избытком молибдата калия. Убедиться в образовании золя можно, проверив систему на наличие эффекта Тиндаля.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

6. Метод пептизации. Пептизация промыванием осадка

Опыт № 14. Золь гексацианоферрата(II) меди(II)

Получают осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ смешиванием 1 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 5 мл 2%-ного раствора CuCl_2 . Осадок переносят на бумажный фильтр и промывают водой. Сначала крупные частицы осадка не проходят через фильтр, а по мере отмывания осадка от электролита происходит пептизация, частицы становятся достаточно малы, чтобы проходить через фильтр, в промывных водах образуется разбавленный красно-бурый золь гексацианоферрата(II) меди(II). Убедиться в образовании золя можно, проверив промывные воды на наличие эффекта Тиндаля.

Уравнение реакции			
Строение мицеллы	Коагуляция при добавлении		Эффект Тиндаля
	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	

7. Метод пептизации. Химическая пептизация

Опыт № 15. Золь гидроксида железа(III)

2 мл насыщенного раствора FeCl_3 разбавляют водой до 40 мл и добавляют концентрированный раствор аммиака (под тягой) по каплям до полного осаждения ионов Fe^{3+} .

Уравнение реакции

Получившийся осадок декантируют несколько раз водой для удаления электролитов и разделяют на две примерно равные порции. Эти порции переносят в две отдельные колбы.

1) 20 мл 0,1 М HCl разбавляют водой до 40 мл, добавляют в одну из колб с осадком и взбалтывают. Осадок полностью растворяется. Образуется желтый раствор FeCl_3 .

Уравнение реакции	Эффект Тиндаля

2) 5 мл 0,1 М HCl разбавляют водой до 40 мл, добавляют во вторую колбу с осадком и взбалтывают. Образуется золь гидроксида железа(III). В этом случае, т.е. при недостатке HCl , кислота реагирует только с поверх-

ностными молекулами гидроксида железа(III). Продукт реакции FeCl_3 диссоциирует в поверхности коллоидных частиц с образованием двойного электрического слоя. Убедиться в образовании золя можно, проверив систему на наличие эффекта Тиндаля.

Строение мицеллы	Эффект Тиндаля

Отчет. В отчете должны быть представлены для каждого опыта:

- 1) описание приготовления золь;
- 2) отметку о наблюдении эффекта Тиндаля (+/-);
- 3) уравнение реакции получения труднорастворимого вещества (опыты № 1–6, 10–15);
- 4) формульную запись строения мицеллы (опыты № 1–6, 10–15);
- 5) отметку о коагуляции (+/-) при добавлении к золю электролитов Na_2SO_4 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (опыты 1–6, 10–14);
- 6) вывод о знаке заряда коллоидной частицы.

Л.2. Определение порогов коагуляции золь электролитами

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 4, обратив особое внимание на подпараграф 4.4.4.

Цель работы. Определение порогов коагуляции золь электролитами, содержащими одно-, дву- и трехзарядные ионы-коагуляторы. Проверка правила Шульце – Гарди.

Реактивы и оборудование. Растворы для приготовления золя: AgNO_3 0,0001 М и KI 0,0004 М. Растворы электролитов для коагуляции: KNO_3 2 М; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,002 М. Дистиллированная вода.

Фотоколориметр, кюветы. Стаканы химические объемом 50 мл для приготовления золь (по 11 стаканов на каждый из трех электролитов), пипетки Мора объемом 5 мл и мерные пипетки объемом 15 мл, резиновые груши, фильтровальная бумага, стеклянные палочки для перемешивания.

Методические указания. Для *определения оптической плотности* с помощью фотоколориметра (рис. Л.1) золь помещают в измерительную кювету (рис. Л.2), в кювету сравнения наливают дистиллированную воду, обе кюветы устанавливают в держатель.



Рис. Л.1. Фотоколориметр

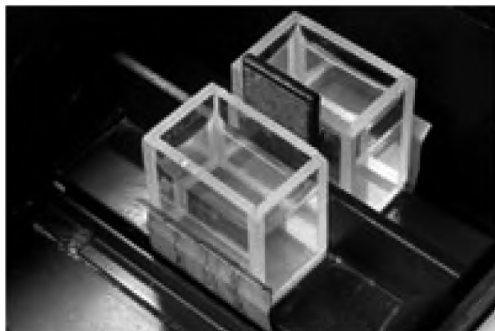


Рис. Л.2. Держатель фотоколориметра с кюветами

После включения фотоколориметра соответствующими ручками прибора настраиваются необходимая длина волны и чувствительность прибора, затем кювету сравнения передвигают в рабочее положение (так, чтобы через нее проходил световой поток). Ручкой «установка нуля» стрелку прибора устанавливают на «0» оптической плотности (нижняя шкала). После этого с помощью рычага кювету с золем передвигают в рабочее положение и записывают показываемое стрелкой фотоколориметра значение оптической плотности D .

Проверка правила Шульце — Гарди заключается в определении порогов коагуляции отрицательно заряженного золя растворами нитратов калия, бария и алюминия и соотношений между экспериментально определенными пороговыми коагуляции золя одно-, дву- и трехзарядным ионом. Ожидаемые соотношения порогов коагуляции: $C_1 : C_2 \approx 64$, $C_1 : C_3 \approx 729$, $C_2 : C_3 \approx 11$.

Соотношения между экспериментально определяемыми пороговыми коагуляции могут несколько отличаться от ожидаемых, поскольку на практике порог коагуляции может сильно варьироваться в зависимости от способа его определения, способа получения золя, наличия примесей и т.д.

Для *определения порога коагуляции* отрицательно заряженного золя AgI одним электролитом нужно провести серию из 10—11 измерений оптической плотности золя, содержащего разные концентрации электролита.

На основании полученных результатов строится график зависимости оптической плотности золя от концентрации добавленного электролита-коагулянта (рис. Л.3). По резкому изменению оптической плотности (излом на графике) делают вывод о значении порога коагуляции золя данным электролитом.

Выполнение работы. Выполнение работы опишем на примере определения порога коагуляции золя раствором KNO_3 . Всего необходимо провести три серии опытов, определив пороги коагуляции золя тремя разными электролитами: KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Во всех измерениях золь будет приготовлен из 5 мл раствора AgNO_3 0,0001 М и 5 мл раствора KI 0,0004 М. Концентрация электролита-коагулятора KNO_3 варьируется разным соотношением объемов этого электролита (от 0 до 15 мл) и воды (от 15 до 0 мл). Общий объем золя 25 мл.

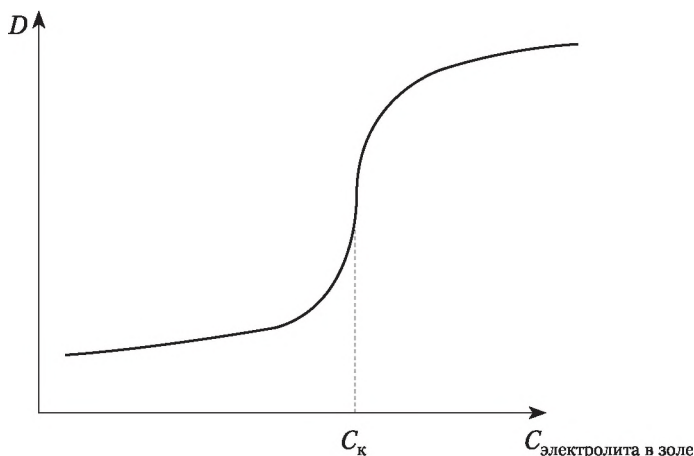


Рис. Л.3. Определение порога коагуляции по изменению оптической плотности золя

Чтобы получить сравнимые результаты, необходимо проводить измерения оптической плотности зольей через один и тот же промежуток времени после начала коагуляции. Поэтому целесообразно сначала приготовить все измеряемые смеси с необходимым соотношением объемов AgNO_3 , воды и KNO_3 , а *раствор KI добавлять в последнюю очередь, и с этого момента вести отсчет времени до измерения оптической плотности.*

В пронумерованные химические стаканы (по 11 стаканов в каждой серии опытов) сначала отмерить при помощи пипетки Мора по 5 мл раствора AgNO_3 в каждый стакан, затем мерной пипеткой добавить необходимые объемы воды и электролита. Рекомендуемые соотношения объемов и форма записи результатов приведены в табл. Л.1—Л.3. Раствор KI добавляют после того, как все готово к началу фотоколориметрических измерений.

Можно добавить KI во все образцы с интервалом в 2 мин, такого времени, как правило, достаточно для проведения всех манипуляций, связанных с измерениями. При необходимости, если не произошло заметного изменения оптической плотности золя, серию опытов можно продолжить, увеличивая концентрацию электролита.

Таблица Л.1

Данные для определения порога коагуляции золя иодида серебра раствором KNO_3

№ п/п	Объем AgNO_3 , мл	Объем KNO_3 , мл	Объем H_2O , мл	Объем KI, мл	Концентрация KNO_3 в золе C, моль/л	Оптическая плотность D
1	5,0	0,0	15,0	5,0		
2	5,0	0,5	14,5	5,0		
3	5,0	1,0	14,0	5,0		
4	5,0	1,5	13,5	5,0		

№ п/п	Объем AgNO_3 , мл	Объем KNO_3 , мл	Объем H_2O , мл	Объем KI , мл	Концентрация KNO_3 в золе С, моль/л	Оптическая плотность D
5	5,0	2,0	13,0	5,0		
6	5,0	2,5	12,5	5,0		
7	5,0	3,0	12,0	5,0		
8	5,0	3,5	11,5	5,0		
9	5,0	4,0	11,0	5,0		
10	5,0	4,5	10,5	5,0		
11	5,0	5,0	10,0	5,0		

Таблица Л.2

**Данные для определения порога коагуляции
золя иодида серебра раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**

№ п/п	Объем AgNO_3 , мл	Объем $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, мл	Объем H_2O , мл	Объем KI , мл	Концентрация $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в золе С, моль/л	Оптическая плотность D
1	5,0	0,0	15,0	5,0		
2	5,0	0,5	14,5	5,0		
3	5,0	1,0	14,0	5,0		
4	5,0	1,5	13,5	5,0		
5	5,0	2,0	13,0	5,0		
6	5,0	2,5	12,5	5,0		
7	5,0	3,0	12,0	5,0		
8	5,0	3,5	11,5	5,0		
9	5,0	4,0	11,0	5,0		
10	5,0	4,5	10,5	5,0		
11	5,0	5,0	10,0	5,0		

Таблица Л.3

**Данные для определения порога коагуляции
золя иодида серебра раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$**

№ п/п	Объем AgNO_3 , мл	Объем $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем KI , мл	Концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в золе С, моль/л	Оптическая плотность D
1	5,0	0,0	15,0	5,0		
2	5,0	0,5	14,5	5,0		
3	5,0	1,0	14,0	5,0		

№ п/п	Объем AgNO_3 , мл	Объем $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем KI, мл	Концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в золе C, моль/л	Оптическая плотность D
4	5,0	1,5	13,5	5,0		
5	5,0	2,0	13,0	5,0		
6	5,0	2,5	12,5	5,0		
7	5,0	3,0	12,0	5,0		
8	5,0	3,5	11,5	5,0		
9	5,0	4,0	11,0	5,0		
10	5,0	4,5	10,5	5,0		
11	5,0	5,0	10,0	5,0		

Отчет. В отчете должны быть представлены:

- 1) таблицы с данными для определения порога коагуляции золя иодида серебра растворами KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
- 2) графические зависимости оптической плотности золь от концентрации добавленного электролита для каждой серии опытов (см. рис. Л.3);
- 3) вывод о порогах коагуляции золя растворами KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
- 4) соотношения между экспериментально определенными порогами коагуляции золя растворами KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
- 5) обоснованный вывод о выполнимости правила Шульце — Гарди.

Л.3. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 5, обратив особое внимание на параграф 5.2.

Цель работы. Определение электрокинетического потенциала золя берлинской лазури по скорости электрофореза.

Реактивы и оборудование. Растворы для приготовления золя: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нас., FeCl_3 нас., NaCl 0,01 М, дистиллированная вода.

Установка для определения ζ -потенциала золь методом электрофореза (методом подвижной границы), источник постоянного тока, линейка, секундомер, стакан химический мерный объемом 500 мл, пипетка мерная объемом 1 мл, резиновая груша, стеклянная палочка.

Методические указания. В лаборатории для определения ζ -потенциала золь методом электрофореза используют установку, показанную на рис. Л.4.

В нижнюю часть U-образной трубки заливают окрашенный золь (например, золь берлинской лазури), сверху — воду, так чтобы между золь и водой была отчетливая ровная граница. При включении напряжения окрашенные частицы твердой фазы золя начнут сдвигаться в сторону одного из электродов в зависимости от знака заряда коллоидной частицы. Скорость сдвига зависит от величины электрокинетического потенциала

коллоидной частицы, напряженности электрического поля, вязкости и диэлектрической проницаемости среды.

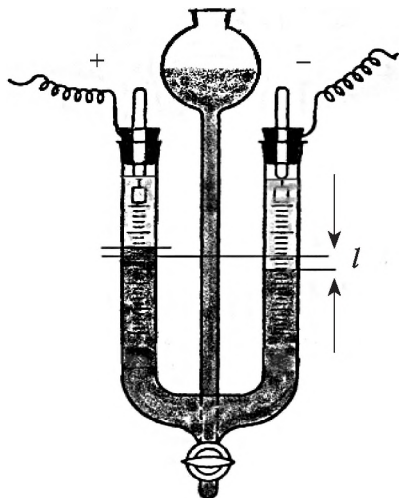


Рис. Л.4. Установка для определения ζ -потенциала методом электрофореза

Заполнение прибора проводят в следующей последовательности:

- 1) в U-образную трубку залить дистиллированную воду примерно на $1/3$ объема;
- 2) соединяющийся с трубкой сосуд наполнить изучаемым окрашенным золев до самого верха;

3) медленно открывая кран между U-образной трубкой и сосудом, выпустить пузырьки воздуха, который мог остаться в месте соединения, а затем заполнить нижнюю часть U-образной трубки золев. При этом имеющаяся в трубке вода поднимется вверх, а между водой и золев образуется четкая граница раздела.

Электроды погружают в воду, как показано на рис. Л.4, они не должны доходить до границы золя на несколько сантиметров.

Проведение измерений. Отметив положение границы в обоих коленах, подключают напряжение. Электрофорез проводят на постоянном токе с напряжением 20—30 В (регулируется с помощью источника питания). В процессе измерений записывают расстояние l , на которое сдвинулась окрашенная граница, и время τ , за которое произошел сдвиг. Электрокинетический потенциал вычисляют по уравнению Гельмгольца — Смолуховского, записанному относительно электрокинетического потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta l L}{U \tau \epsilon \epsilon^0},$$

где отношение l/τ представляет собой скорость электрофореза v , м/с; напряженность внешнего поля $E_{\text{вн}}$, В/м, задается приложенным напряжением (разностью потенциалов на электродах) U , В, и расстоянием между

ними L , m , $E_{\text{вн}} = U/L$. Расстояние между электродами измеряют следующим образом: располагают нитку от конца одного электрода до другого вдоль U-образной трубки и затем измеряют ее длину, приложив нитку к линейке.

Выполнение работы

Приготовление исходных золей.

Золь берлинской лазури (–): 1,5 мл насыщенного раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют водой до 300 мл. К разбавленному раствору добавляют при перемешивании 2–3 капли насыщенного раствора $FeCl_3$. Образуется прозрачный золь берлинской лазури $FeK[Fe(CN)_6]_3$ интенсивного синего цвета.

Золь берлинской лазури (+): 0,3 мл насыщенного (47%) раствора $FeCl_3$ разбавляют водой до 300 мл. В разбавленный раствор при перемешивании вводят 2–3 капли насыщенного (20%) раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется прозрачный золь берлинской лазури $FeK[Fe(CN)_6]_3$ интенсивного синего цвета.

Приготовление золей с добавлением электролита

Для приготовления золя с заданным содержанием электролита $C_{\text{эл}}$ к 50 мл исходного золя добавляют рассчитанный объем раствора электролита исходной концентрацией $C_{\text{эл}}^0$ (обычно добавляют $NaCl$ с концентрацией $C_{\text{эл}}^0 = 0,01$ М). Для вычисления добавляемого объема $V_{\text{доб}}$ следует воспользоваться формулой

$$V_{\text{доб}} = \frac{50C_{\text{эл}}}{C_{\text{эл}}^0 - C_{\text{эл}}}.$$

В ходе работы проводят измерение электрокинетического потенциала исходного золя и золя с добавлением электролита.

Полученные данные записывают в таблицу (табл. Л.4).

Таблица Л.4

Данные для расчета ζ -потенциала золя методом электрофореза

№ п/п	Концентрация электролита $C_{\text{эл}}$, моль/л	Направление сдвига по коленам (+/–)	U , В	L , мм	l , мм	τ , с	ζ , В
1	0 (исходный золь)	+					
		–					
2	$1 \cdot 10^{-4}$	+					
		–					
3	$5 \cdot 10^{-4}$	+					
		–					
4	$1 \cdot 10^{-3}$	+					
		–					
5	$5 \cdot 10^{-3}$	+					
		–					

Отчет. В отчете должны быть представлены: сведения, необходимые для расчета электрокинетического потенциала исходного золя и золя с добавлением электролита нескольких концентраций, и результаты вычислений в виде табл. Л.4.

Л.4. Изучение адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 7, обратив особое внимание на подпараграфы 7.1.1, 7.4.1 и 7.4.2.

Цель работы. Определение адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля. Построение изотермы адсорбции и ее анализ по уравнению Ленгмюра. Определение величины удельной поверхности активированного угля.

Реактивы и оборудование. Активированный уголь (таблетки), растворы CH_3COOH 0,1 М, NaOH 0,1 М (титрованный), индикатор фенолфталеин, дистиллированная вода.

Стаканы химические объемом 100 мл, стаканы химические мерные объемом 250 мл, колбы конические, колбы мерные объемом 100 мл, пипетки Мора объемом 50 мл, резиновые груши, воронки, фильтровальная бумага, колбы для титрования, бюретки, стеклянные палочки.

Методические указания. *Измерение величины адсорбции.* В этой лабораторной работе изучается адсорбция уксусной кислоты на границе «твердое тело (активированный уголь) — жидкость (раствор кислоты)» и используется величина абсолютной удельной адсорбции.

Если в раствор уксусной кислоты объемом V с первоначальной концентрацией C_0 поместить твердый адсорбент, например активированный уголь массой m , то часть кислоты из раствора будет адсорбироваться на его поверхности. В результате концентрация кислоты в растворе снизится и станет равной C . Снижение концентрации на величину $C_0 - C$ происходит в результате адсорбции кислоты на поверхности угля.

Величину абсолютной удельной адсорбции можно определить по формуле

$$a = \frac{C_0 - C}{m} V.$$

Адсорбция будет выражаться в моль/г, если C имеет размерность моль/л, V — л, а m — г. В единицах СИ: C — моль/м³, V — м³, m — кг, тогда величина a имеет размерность моль/кг.

Концентрацию уксусной кислоты до и после адсорбции (C_0 и C) определяют титрованием.

Определив значение адсорбции при разных исходных концентрациях кислоты (обычно используют 5—6 растворов разной концентрации), строят изотерму адсорбции (рис. Л.5).

Величина адсорбции возрастает вплоть до предельного значения a_∞ , которое соответствует полному мономолекулярному покрытию поверхности активированного угля молекулами кислоты. Из изотермы адсорбции в координатах « $a - f(C)$ » необходимая для дальнейших вычислений величина a_∞ определяется неуверенно, поэтому для определения значения a_∞

используют *линейную форму уравнения Ленгмюра* и строят график в соответствующих линейных координатах « $1/a - f(1/C)$ » (см. рис. 7.11 в гл. 7).

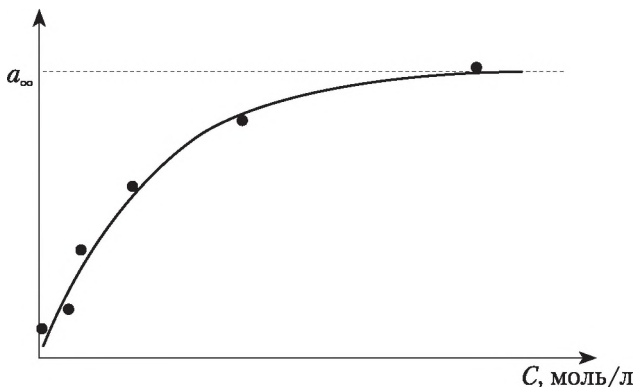


Рис. Л.5. Изотерма адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля

Расчет величины удельной поверхности адсорбента. По значению a_∞ может быть рассчитана величина удельной поверхности активированного угля: $S_{уд} = a_\infty N_A \omega$.

Для расчета необходимо знать площадь ω , занимаемую одной молекулой в мономолекулярном слое. В случае адсорбции жирных кислот на поверхности активированного угля $\omega = 21 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

Размерность величины удельной поверхности при расчете по этому уравнению при использовании внесистемных единиц:

$$[\text{м}^2/\text{г}] = [\text{моль}/\text{г}] [\text{молекул}/\text{моль}] [\text{м}^2/\text{молекулу}].$$

Выполнение работы. Вам потребуется два комплекта пронумерованных колб, по шесть колб в каждом комплекте. В одном комплекте колб приготовьте серию из шести растворов уксусной кислоты разной концентрации методом последовательного разбавления вдвое, начиная с концентрации 0,1 моль/л (всего шесть растворов, включая исходный). Потребуется приблизительно по 100 мл каждого раствора.

Отмерьте по 50 мл каждого раствора в другой комплект пронумерованных колб. В каждую колбу добавьте по 0,5 г активированного угля. Можно использовать взятые на весах навески угля или аптечный активированный уголь в таблетках (две таблетки по 0,25 г). Колбы накройте бумагой и оставьте на 30–40 мин, периодически встряхивая.

Определите исходные концентрации кислоты, используя растворы, оставшиеся в первом комплекте колб. Оттитруйте растворы 0,1 М раствором NaOH (точная концентрация NaOH указана на склянке с раствором). Титрование проводят в присутствии индикатора фенолфталеина до появления малиновой окраски, устойчивой не менее 30 с. Концентрацию кислоты вычисляют по эквивалентному объему щелочи, пошедшему на титрование. Поскольку концентрации кислоты в колбах 1–6 различаются во много раз, необходимо предусмотреть объемы пробы кислоты для титрования так, чтобы хватило объема бюретки (табл. Л.5).

**Рекомендуемый объем кислоты для титрования
при изучении адсорбции уксусной кислоты
на поверхности активированного угля**

№ п/п	Ожидаемая концентрация C кислоты, моль/л	Объем пробы кислоты $V_{\text{пробы}}$, мл	Ожидаемый объем NaOH на титрование V_{NaOH} , мл
1	0,1	2	2
2	0,05	5	2,5
3	0,025	10	2,5
4	0,0125	20	2,5
5	0,0063	40	2,5
6	0,0032	40	1,25

Если разбавление исходной кислоты проводилось с большой точностью с использованием пипеток Мора и мерных колб, можно ограничиться титрованием первой и шестой проб. При условии что полученные концентрации совпадают с ожидаемыми, растворы № 2—5 можно не титровать.

Через 30—40 мин профильтруйте растворы для отделения частиц угля. Определите концентрации всех шести растворов после адсорбции титрованием 0,1 М раствором NaOH, используя для титрования такие же объемы кислоты, что и в первый раз. Результаты вносите в табл. Л.6. Концентрация кислоты и, следовательно, объем NaOH на титрование должны уменьшиться.

Таблица Л.6

**Результаты определения адсорбции уксусной кислоты
на поверхности активированного угля**

№ п/п	Масса угля m , г	Объем кислоты для адсорбции V , л	Объем пробы кислоты $V_{\text{пробы}}$, мл	До адсорбции		После адсорбции		a , моль/г
				V_0 NaOH, мл	концентрация кислоты C_0 , моль/л	V_{NaOH} , мл	концентрация кислоты C , моль/л	
1								
2								
3								
4								
5								
6								

Полученные значения адсорбции при разных концентрациях используйте для построения изотермы адсорбции в обычных координатах « $a - f(C)$ » и в линейных координатах для получения уточненного значения a_{∞} (табл. Л.7).

**Данные для построения изотермы адсорбции
в линейных координатах**

C	a	$1/a$	$1/C$

Графически определите значения a_{∞} и b и вычислите величину удельной поверхности $S_{\text{уд}}$

Отчет. В отчете должны быть представлены:

1) результаты определения адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля в виде табл. Л.6. Масса адсорбента — активированного угля в каждом из шести опытов может различаться, если использовались навески гранулированного угля;

2) изотерма адсорбции в координатах « $a - C$ » (см. рис. Л.5);

3) данные для построения линейной формы изотермы адсорбции (см. табл. Л.7);

4) изотерма адсорбции в линейных координатах уравнения Ленгмюра « $1/a - f(1/C)$ »;

5) вычисления для определения a_{∞} и b ;

6) вычисление величины удельной поверхности $S_{\text{уд}}$.

**Л.5. Изучение адсорбции алифатического спирта
на границе «раствор — воздух»**

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 7, обратив особое внимание на параграфы 7.2 и 7.3.

Цель работы. Экспериментальное определение изотермы поверхностного натяжения для водных растворов алифатического спирта. Расчет по уравнению Гиббса и построение изотермы адсорбции в координатах « $\Gamma - f(C)$ » и ее анализ по уравнению Ленгмюра. Определение параметров адсорбционного слоя — площади ω , занимаемой одной молекулой спирта в насыщенном адсорбционном слое, и толщины этого слоя δ .

Реактивы и оборудование. Растворы амилового, изоамилового, бутилового, изобутилового или пропилового спирта концентрацией 0,1–0,3 М (по заданию преподавателя), дистиллированная вода.

Мерные колбы объемом 50 мл, пипетки Мора объемом 25 мл, химические стаканы объемом 50 мл. Для измерений поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька — измерительная ячейка с капилляром, манометр, насос, либо другое оборудование для измерения поверхностного натяжения.

Методические указания. Для достижения целей лабораторной работы прежде всего необходимо *измерить поверхностное натяжение растворов* изучаемого спирта разной концентрации. Существуют различные способы измерения поверхностного натяжения, можно использовать любой из них в зависимости от возможностей лаборатории; мы рассмотрим метод максимального давления пузырьков (метод Ребиндера).

Метод основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька воздуха, выдуваемого в жидкость через капилляр. При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление ΔP , которое согласно закону Лапласа равно $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$, т.е. определяется поверхностным натяжением σ на границе «жидкость — газ» и кривизной поверхности пузырька.

◀ Уравнение Лапласа разобрано в подпараграфе 6.3.2.

Радиус кривизны пузырька (мениска) изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. В начальный момент, когда пузырек только начинает образовываться, его поверхность почти плоская и, соответственно, радиус кривизны мениска много больше радиуса капилляра. Постепенно пузырек становится все более выпуклым, радиус кривизны уменьшается, и в момент, когда радиус кривизны мениска и радиус капилляра оказываются равными, избыточное давление внутри пузырька достигает максимального значения $P_{\text{макс}}$. Это давление соответствует внешнему давлению в капилляре. Для дальнейшего роста пузырька повышения внешнего давления не требуется, поскольку в соответствии с уравнением Лапласа в нем уменьшается внутреннее давление. В результате воздух, находящийся в трубке, устремляется к сформировавшемуся пузырьку, что приводит к его отрыву от капилляра.

Таким образом, определение поверхностного натяжения рассматриваемым методом сводится к измерению $P_{\text{макс}}$, равного внешнему давлению в момент отрыва пузырька от капилляра. Максимальное давление $P_{\text{макс}}$ в простейшем варианте можно измерить с помощью измерительной ячейки, представляющей собой пробирку с боковым отводом, плотно закрытую пробкой с тонким капилляром (рис. Л.6).

Боковой отросток ячейки соединяют с насосом-аспиратором и жидкостным манометром. Измерение проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку до уровня, при котором кончик капилляра погружается в нее не более чем на 1 мм. Записывают начальное значение уровня манометрической жидкости h_0 . С помощью аспиратора создается пониженное давление, которое и заставляет проходить пузырек воздуха через капилляр измерительной ячейки. При этом наблюдается медленное поднятие окрашенной жидкости в манометре. В ячейке на кончике капилляра начинает образовываться пузырек. Сформировавшийся пузырек воздуха при достижении $P_{\text{макс}}$ лопается, пробивая поверхностный слой. В этот момент давление в системе снижается, и манометрическая жидкость резко опускается, но затем в результате образования нового пузырька она снова поднимается. Время образования и отрыва пузырьков воздуха

регулируют с помощью аспиратора. Таким образом, уровень манометрической жидкости все время колеблется. Измерение заключается в определении максимального уровня h поднятия манометрической жидкости в момент отрыва пузырька.



Рис. Л.6. Измерительная ячейка с капилляром для измерения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырьков

Берется среднее из нескольких значений. Искомое $P_{\text{макс}}$ пропорционально $\Delta h = h - h_0$.

Чтобы исключить трудоемкую операцию по измерению радиуса капилляра, для определения поверхностного натяжения используют относительный метод. Для этого находят максимальное давление $P_{\text{макс}}$ (максимальное поднятие манометрической жидкости h) для стандартного вещества, например воды, поверхностное натяжение $\sigma_{\text{станд}}$ которой известно при различных температурах (табл. Л.8).

Таблица Л.8

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-3}, \text{Дж/м}^2$
0	75,64	18	73,05	23	72,28
15	73,49	20	72,75	24	72,18
16	73,34	21	72,59	25	71,75
17	73,19	22	72,44	100	58,85

Для двух жидкостей с поверхностными натяжениями σ и $\sigma_{\text{станд}}$ при определении с одним и тем же капилляром радиуса r на основании уравнения Лапласа и учитывая, что давление P пропорционально высоте поднятия манометрической жидкости Δh , имеем

$$\frac{P}{P_{\text{станд}}} = \frac{\sigma}{\sigma_{\text{станд}}} = \frac{\Delta h}{\Delta h_{\text{станд}}}.$$

Поверхностное натяжение изучаемой жидкости рассчитывают по уравнению

$$\sigma = \sigma_{\text{станд}} \frac{\Delta h}{\Delta h_{\text{станд}}}.$$

С увеличением концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение снижается. Измерив поверхностное натяжение растворов изучаемого спирта при постоянной температуре, можно построить *изотерму поверхностного натяжения*, т.е. график в координатах « σ и C » (рис. Л.7).

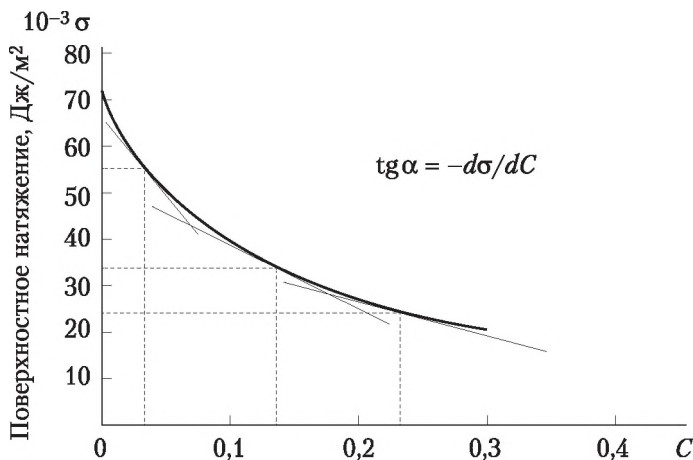


Рис. Л.7. Изотерма поверхностного натяжения ПАВ и примеры построения касательных к ней для графического дифференцирования

Тангенс угла наклона касательной к изотерме поверхностного натяжения равен величине поверхностной активности ($-d\sigma/dC$), входящей в уравнение Гиббса. Определив тангенсы углов наклона касательных (рекомендуется построение не менее 5–6 касательных для разных значений C), можно, используя фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса, вычислить величины адсорбции Γ , а затем и построить изотерму. Изотерма, т.е. графическая зависимость адсорбции от концентрации в координатах « $\Gamma - C$ » при постоянной температуре, для случая адсорбции ПАВ из растворов соответствует I типу изотерм по классификации Брунауэра.

Величину Γ_{∞} , которая является важнейшей характеристикой мономолекулярной адсорбции, сложно определить из изотермы адсорбции, так как она является предельной величиной. Для уверенного определения Γ_{∞} используют одну из линейных форм уравнения Ленгмюра (см. рис. 7.11), вычисляя Γ_{∞} по отрезку, отсекаемому на оси ординат.

◀◀ Вычисление параметров адсорбционного слоя подробно описано в подпараграфе 7.3.3.

Выполнение работы. 1. Получив у преподавателя вещество (алифатический спирт) для изучения адсорбции, выясните его справочные характеристики: плотность, молекулярную массу, поверхностное натяжение.

2. Приготовьте серию из шести растворов разной концентрации методом последовательного разбавления вдвое (всего шесть растворов, включая исходный). Для разбавления воспользуйтесь пипеткой Мора и мерной колбой.

3. Измерьте поверхностное натяжение каждого раствора методом максимального давления пузырьков или другим методом (по указанию преподавателя).

Отчет. В отчете должны быть представлены:

1) результаты измерения поверхностного натяжения. Рекомендуемая форма записи результатов при измерениях методом максимального давления пузырьков следующая.

№ п/п	C , моль/л	h_0	h	Δh	σ , Дж/м ²
0	— (стандартная жидкость)				
1					
2					
3					
4					
5					
6					

2) изотерма поверхностного натяжения на миллиметровой бумаге в крупном масштабе (см. рис. Л.7) с построенными касательными в произвольно выбранных точках C ;

3) вычисление $-d\sigma/dC$ по тангенсам углов наклона касательных и Γ по уравнению Гиббса в виде следующей таблицы.

C	$-d\sigma/dC$	Γ	$1/\Gamma$	$1/C$

4) изотерма адсорбции в координатах « $\Gamma - C$ »;

5) изотерма адсорбции в линейных координатах, определение Γ_∞ и b ;

6) вычисление параметров адсорбционного слоя — площади ω , занимаемой одной молекулой, и толщины адсорбционного слоя δ .

Л.6. Седиментационный анализ суспензии

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 8, обратив особое внимание на параграф 8.5.

Эта работа может быть выполнена как практическая с использованием данных, приведенных в методических указаниях.

Цель работы. Изучить фракционный состав суспензии (массовую долю частиц определенного размера) методом седиментационного анализа.

Реактивы и оборудование. Суспензия глины в воде, высокий цилиндр, торсионные весы, секундомер, линейка.

Методические указания. Для изучения фракционного состава суспензий с частицами размером 0,1–100 мкм применяют методы седиментаци-

онного анализа, основанные на измерении скорости оседания частиц под действием силы тяжести.

Существуют разные экспериментальные приемы, используемые при седиментационном анализе дисперсных систем, но в основе их лежит наблюдение за скоростью оседания частиц суспензии. Мы используем весовую модификацию с применением торсионных весов (рис. Л.8). Сущность этого метода анализа суспензий заключается в изучении изменения массы осадка m , который накапливается на чашке весов при оседании частиц, от времени осаждения τ .

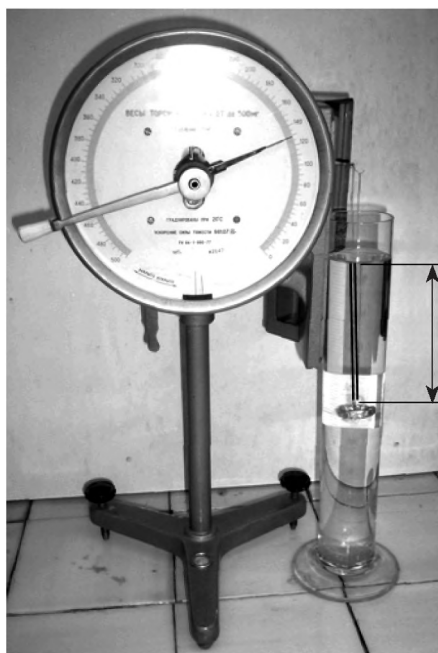


Рис. Л.8. Установка для седиментационного анализа.

Торсионные весы с подвешенной на длинном стеклянном капилляре чашечкой для сбора и взвешивания осадка в стеклянном цилиндре.

Высота от верхнего уровня жидкости до чашечки h — путь, который проходит частица во время осаждения

Как результат опыта получают зависимость массы осадка на чашечке от времени оседания. Для примера в табл. Л.9 приведены результаты эксперимента по изучению седиментации суспензии глины в воде методом непрерывного взвешивания на торсионных весах.

Таблица Л.9

Результаты определения массы осадка суспензии глины в воде

Время τ	Масса осадка m , мг	Время τ	Масса осадка m , мг	Время τ	Масса осадка m , мг
15 с	25	16 мин	144	42 мин	156
30 с	47	18 мин	146	44 мин	157

Время τ	Масса осадка m , мг	Время τ	Масса осадка m , мг	Время τ	Масса осадка m , мг
45 с	62	20 мин	148	46 мин	157
60 с	71	22 мин	150	48 мин	158
75 с	76	24 мин	151	50 мин	158
90 с	80	26 мин	152	52 мин	159
2 мин	88	28 мин	153	54 мин	159
4 мин	109	30 мин	153	56 мин	160
6 мин	120	32 мин	154	58 мин	160
8 мин	128	34 мин	155	60 мин	161
10 мин	134	36 мин	155	161 мин	165
12 мин	138	38 мин	155	3 ч	165
14 мин	142	40 мин	156	4 ч	165

В *монодисперсной* суспензии, содержащей частицы только одного размера, все частицы оседают с одинаковой скоростью, поэтому масса осадка прямо пропорциональна времени оседания, а график седиментации представляет собой прямую линию с одним изломом (рис. Л.9).

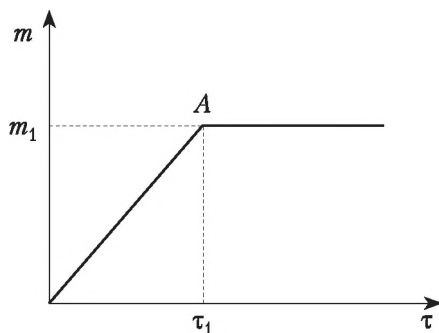


Рис. Л.9. Осаждение монодисперсной суспензии

В точке *A* оседание всех частиц закончилось, далее масса осадка не изменяется. Время τ_1 , соответствующее точке излома *A*, есть время прохождения частицами пути h от поверхности суспензии до чашечки. Радиус частиц этой суспензии можно вычислить по формуле

$$r_1 = K \sqrt{\frac{h}{\tau_1}},$$

где K — постоянная величина для данных условий опыта, зависящая от вязкости жидкости и плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды:

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}.$$

График седиментации *бидисперсной* суспензии будет содержать две точки излома (рис. Л.10).

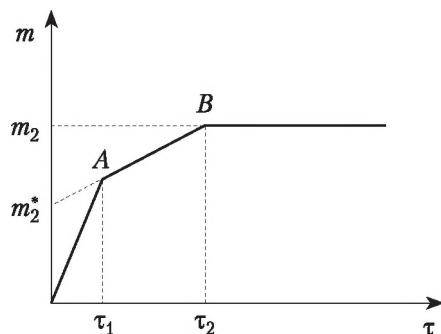


Рис. Л.10. Осаждение бидисперсной суспензии

Осаждение частиц бидисперсной суспензии можно представить как одновременное осаждение двух монодисперсных суспензий. В точке A, соответствующей времени τ_1 , закончилось оседание крупных частиц с $r_1 = K\sqrt{\frac{h}{\tau_1}}$, но продолжается оседание более мелких частиц с $r_2 = K\sqrt{\frac{h}{\tau_2}}$.

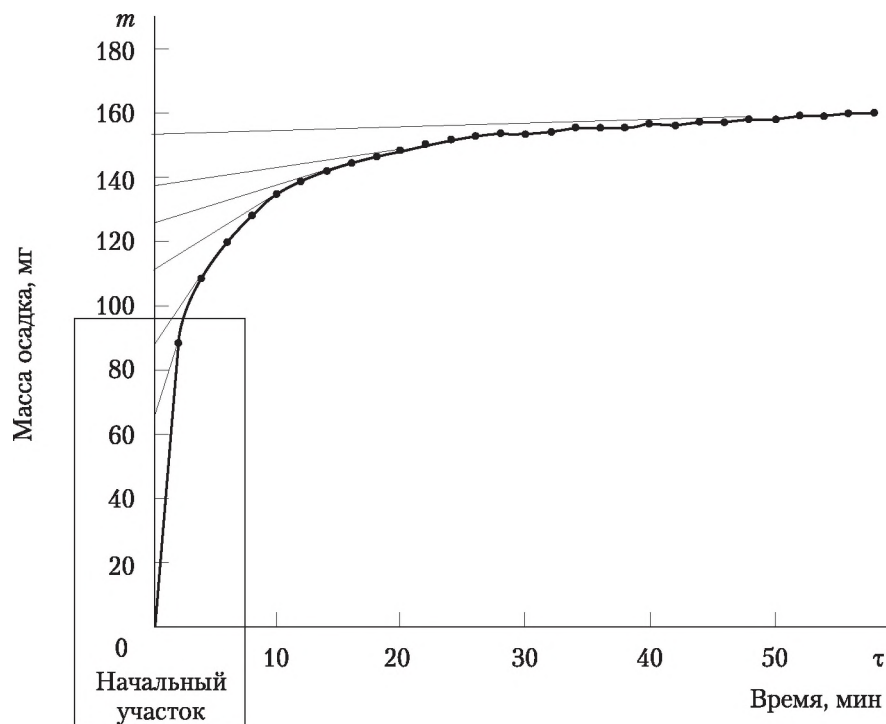
Мелкие частицы полностью осядут на чашку весов в точке B, соответствующей времени τ_2 . Масса m_2 — это масса всех частиц, осевших на чашечку весов (и крупных с радиусом r_1 , и мелких с радиусом r_2). Продолжение линии AB до оси ординат показывает, как происходило бы накопление массы на чашке, если бы суспензия состояла только из частиц размера r_2 . Точка m_2^* на оси ординат — это масса только частиц крупнее радиуса r_2 , т.е. частиц размера r_1 .

График седиментации *полидисперсной*, т.е. содержащей частицы разного размера системы, представляет собой плавную кривую с бесконечно большим числом изломов. На рис. Л.11 показан пример седиментационной кривой накопления массы для суспензии глины в воде с уже построенными касательными. Поскольку в начале опыта осаждение проходило очень быстро, начальный этап (первые полторы минуты) вынесен на графике более подробно (рис. Л.11, б).

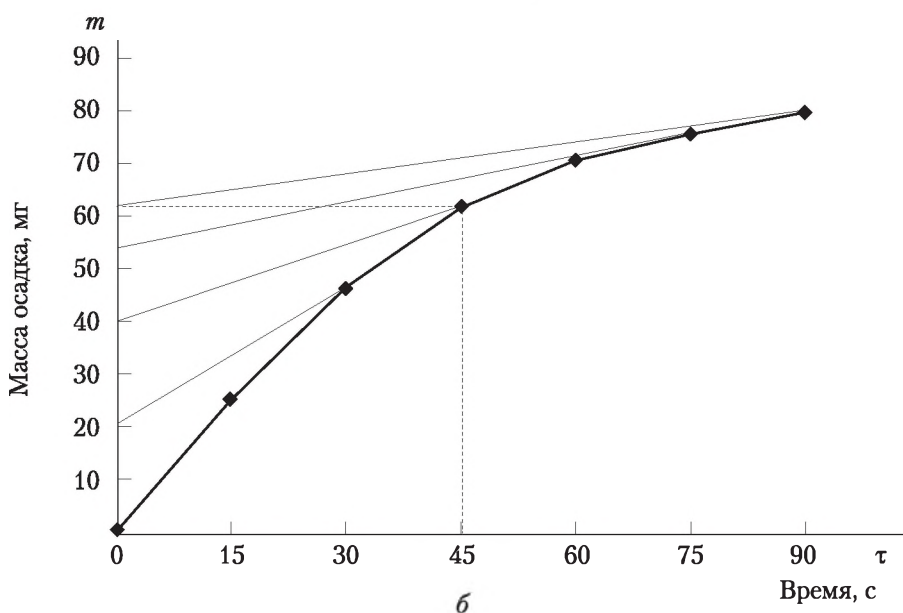
Для количественного анализа полидисперсной системы на оси абсцисс (ось времени) на графике седиментации произвольно выбирают точки, соответствующие времени окончания осаждения более крупных фракций, — τ_1, τ_2, τ_3 и т.д. Чем большее число фракций будет выбрано для исследования, тем точнее будет полученная кривая распределения полидисперсной системы. В этих точках проводят касательные к кривой осаждения до их пересечения с осью ординат. Полученные отрезки ординат показывают массы частиц всех более крупных фракций (m_1^*, m_2^*, m_3^* и т.д.).

Определив массы m^* для разных значений τ (и соответствующих им радиусов r_τ), а также используя массу осадка на чашечке после полного осаждения суспензии m_{\max} , вычисляют относительное массовое содержа-

ние фракций с разными радиусами частиц $\frac{m^*}{m_{\max}}$.



a



б

Рис. Л.11. Графический результат экспериментального определения зависимости массы осадка от скорости и пример построения касательных для определения относительного содержания частиц разных размеров:
a — общий вид графика (время наблюдений — 1 ч); *б* — начальный участок графика (первые 1,5 мин измерений)

Рассмотрим начальный участок этого графика. В этом опыте $K = 6,953 \times 10^{-4}$, $h = 0,18$ м. Точке $\tau = 45$ с с радиусом $r_\tau = K\sqrt{\frac{h}{\tau}} = 6,953 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{0,18}{45}} = 44$ мкм соответствует масса осадка на чашечке весов $m = 62$ мг, а массу всех частиц с $r > 44$ мкм находим по отрезку, отсекаемому касательной, $m^* = 40$ мг. Теперь можно рассчитать относительное содержание $\frac{m^*}{m_{\max}}$ фракций с $r > r_\tau$ в суспензии. В приведенном примере опыт продолжали еще несколько часов, в результате определив $m_{\max} = 165$ мг. Тогда $\frac{m^*}{m_{\max}} = 0,245$.

Полученные при графической обработке кривой накопления данные заносят в таблицу (табл. Л.10) и используют для построения интегральной кривой.

Таблица Л.10

Данные для построения интегральной кривой

Время τ , с	Радиус r частиц, которые закончили осаждение к моменту τ , мкм	Масса m^* частиц с $r > r_\tau$, мг	Относительное содержание $\frac{m^*}{m_{\max}}$ фракций с $r > r_\tau$
5			
30			
45	44	40	0,245
...

Интегральную кривую распределения частиц по радиусам получают, откладывая на оси ординат содержание фракций $\frac{m^*}{m_{\max}}$ суспензии, а по оси абсцисс — значения радиусов r_τ , соответствующих времени окончания осаждения данной фракции. Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму, с характерной точкой или несколькими точками перегиба, соответствующими наиболее вероятным размерам частиц, содержащихся в данной дисперсной системе (рис. Л.12).

Для обработки интегральной кривой проводят графическое дифференцирование, строя касательные в произвольно выбранных точках r . Тангенс угла наклона $d\frac{m^*}{m_{\max}}/dr$ можно вычислить графически, он показывает относительное содержание частиц фракции; полученные данные заносят в таблицу для построения дифференциальной кривой (табл. Л.11).

Строят дифференциальную кривую распределения частиц суспензии по размерам (рис. Л.13), характеризующую плотность распределения частиц $d\frac{m^*}{m_{\max}}/dr$ в зависимости от радиуса.

Дифференциальная кривая дает возможность установить относительное содержание частиц того или иного радиуса. Обычно кривая имеет один максимум, соответствующий наибольшей по массе фракции и наибо-

лее вероятному размеру частиц в данной суспензии. Наличие двух максимумов на дифференциальной кривой свидетельствует о том, что в суспензии доминируют две фракции частиц разных размеров.

Таблица Л.11

Данные для построения дифференциальной кривой

Радиус r	$d \frac{m^*}{m_{\max}} / dr$

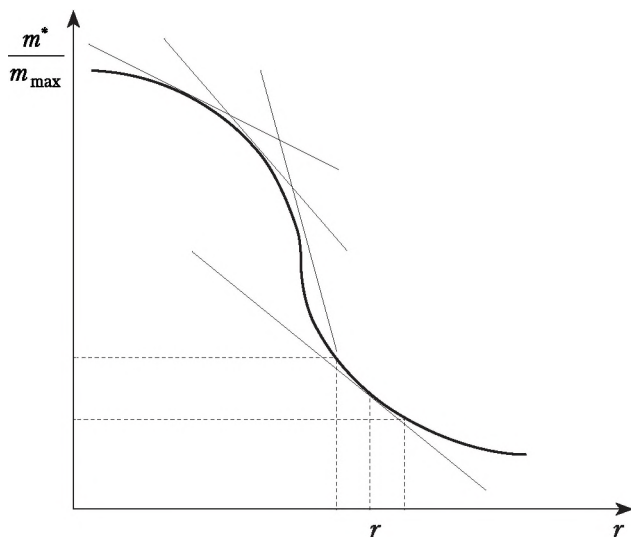


Рис. Л.12. Интегральная кривая распределения частиц по размерам и ее графическое дифференцирование

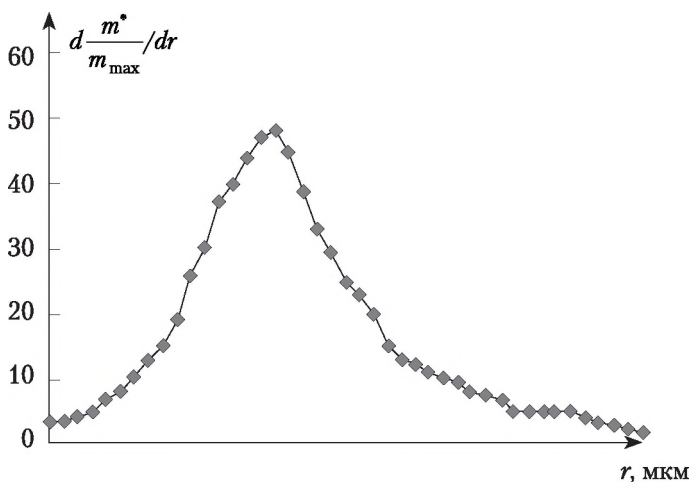


Рис. Л.13. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Выполнение работы. Исследуемую суспензию помещают в цилиндр, перемешивают, затем быстро погружают чашечку для взвешивания в суспензию, подвешивают к коромыслу весов, открывают арретир и включают секундомер.

Быстрее всего оседают крупные частицы, и изменение показаний весов (скорость седиментации) бывает наибольшим в начале опыта. Поэтому вначале отсчеты производят через каждые 10—15 с, затем 30—60 с; постепенно время между отсчетами увеличивают до 10—15 мин. Опыт считают законченным, если жидкость над осадком стала прозрачной, а показания весов практически не изменяются в течение 5—10 мин.

По экспериментальным данным строят график зависимости массы осадка от времени, затем проводят обработку результатов, как описано в методических указаниях.

Для вычислений используйте следующие данные: плотность дисперсной фазы (глины) — 1950 кг/м^3 ; плотность дисперсионной среды (воды) — 1000 кг/м^3 ; вязкость среды — $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Отчет. В отчете должны быть представлены:

- 1) результат вычисления постоянной K ;
- 2) результаты определения массы осадка суспензии глины в воде в виде таблицы и седиментационной кривой зависимости массы осадка от времени оседания с построенными касательными для определения относительного содержания частиц разных размеров. Рекомендуется выделить начальный участок с увеличенным масштабом по оси времени, как на рис. Л.11. Все графики выполняются на отдельных листах миллиметровой бумаги;
- 3) таблица для построения интегральной кривой (см. табл. Л.10). Строки таблицы соответствуют точкам построения касательных к кривой седиментации. Они могут не совпадать с точками таблицы результатов измерений;
- 4) интегральная кривая распределения частиц по размерам и ее графическое дифференцирование (см. рис. Л.12 и пояснения к нему);
- 5) таблица результатов графического дифференцирования интегральной кривой (см. табл. Л.11);
- 6) дифференциальная кривая распределения частиц по размерам (см. рис. Л.13 и пояснения к нему);
- 7) вывод о преимущественном размере частиц суспензии.

Л.7. Определение молекулярной массы ВМС по вязкости растворов

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 9, обратив особое внимание на подпараграф 9.2.4.

Цель работы. Определение молекулярной массы поливинилового спирта.

Реактивы и оборудование. Раствор поливинилового спирта в воде, стаканы химические объемом 50 мл, пипетки Мора объемом 25 мл, колбы мерные объемом 50 мл, резиновые груши, секундомер.

Методические указания. Измерение вязкости каждого раствора. В лаборатории вязкость измеряют по времени истечения определенного объема жидкости через капилляр специального прибора — капиллярного вискозиметра (рис. Л.14).



Рис. Л.14. Капиллярный вискозиметр

Вискозиметр представляет собой две соединенные внизу стеклянные трубки, одна из которых шире и с расширением внизу, а в нижней части узкой трубки предусмотрен калиброванный капилляр с небольшим расширением над ним. Выше и ниже расширения над капилляром нанесены метки.

Перед работой вискозиметр необходимо хорошо промыть и высушить. Его закрепляют вертикально в штативе, через широкую трубку вискозиметра заливают исследуемую жидкость примерно до половины нижнего расширения. При необходимости вискозиметр с раствором термостатируют. Для измерений жидкость затягивают с помощью резиновой груши в узкую трубку вискозиметра несколько выше верхней метки (как в мерную пипетку), снимают грушу и замеряют с помощью секундомера время свободного истечения жидкости через капилляр от верхней до нижней метки.

Вязкость жидкости η связана с временем истечения τ зависимостью, установленной Пуазейлем: $\eta = \frac{\pi r^4 P \tau}{8lV}$, где r — радиус капилляра; P — сила, под действием которой вытекает жидкость; l — длина капилляра; V — объем вытекающей жидкости. Обычно измеряют сначала время истечения стандартной жидкости $\tau_{\text{станд}}$ (воды, толуола, бензола) с известной вязкостью $\eta_{\text{станд}}$, а затем проводят опыты с исследуемой жидкостью. При измерении разбавленных растворов с помощью одного и того же вискозиметра величины r , l , V , входящие в уравнение Пуазейля, совпадают, а P зависит от плотности жидкости. Тогда

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{станд}}} = \frac{\tau \rho}{\tau_{\text{станд}} \rho_{\text{станд}}} \text{ и } \eta = \eta_{\text{станд}} \cdot \frac{\tau \rho}{\tau_{\text{станд}} \rho_{\text{станд}}},$$

где ρ и $\rho_{\text{станд}}$ — плотности исследуемой и стандартной жидкостей. Если при исследовании разбавленных растворов в качестве стандартной жидкости используется растворитель, то разностью в плотности можно пре-

небрежь, и для определения вязкости измеряется только время истечения жидкости через капилляр.

Несмотря на внешнюю простоту, метод капиллярной вискозиметрии является достаточно надежным, погрешность измерений составляет не более 2%.

Выполнение работы. 1. Готовят несколько (5—6) растворов поливинилового спирта методом последовательного разбавления вдвое. Потребуется примерно 50 мл каждого раствора.

2. Измеряют время истечения стандартной жидкости и каждого из приготовленных растворов, вычисляют их относительную, удельную и приведенную вязкости. Характеристическую вязкость определяют экстраполяцией на ось ординат графической зависимости приведенной вязкости от концентрации (см. рис. 9.6).

4. Полученное графически значение характеристической вязкости подставляют в уравнение Марка — Куна — Хаурика (значения α и k можно найти в справочных таблицах) и вычисляют молекулярную массу.

Отчет. В отчете должны быть представлены:

1) экспериментальные данные о зависимости времени истечения растворов в капиллярном вискозиметре, результаты вычислений представляются по следующей форме.

№ п/п	τ , с	η	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{прив}}$

2) графическое определение характеристической вязкости;

3) вычисление молекулярной массы ВМС по уравнению Марка — Куна — Хаурика.

Л.8. Определение изоэлектрической точки ВМС

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 9, обратив особое внимание на подпараграфы 9.2.3 и 9.2.5.

Цель работы. Определение изоэлектрической точки желатина по оптической плотности растворов и вязкости и по степени набухания.

Реактивы и оборудование. Растворы желатина в воде 1%, CH_3COOH 0,1 М, CH_3COONa 0,1 М, пластинки желатина, стаканы химические объемом 50 мл, пипетки мерные объемом 10 мл, пипетки Мора объемом 25 мл, колбы мерные объемом 50 мл, стеклянные палочки, резиновые груши, капиллярный вискозиметр, секундомер, фотоколориметр с кюветами, аналитические весы, фильтровальная бумага.

Методические указания. Измерение оптической плотности с помощью фотоколориметра описано в лабораторной работе 2 «Определение порога коагуляции зелей электролитами».

Измерение вязкости раствора с помощью капиллярного вискозиметра описано в лабораторной работе 7 «Определение молекулярной массы ВМС по вязкости растворов».

Выполнение работы

Опыт 1. Определение ИЭТ по оптической плотности растворов

В девять пронумерованных стаканчиков наливают по 10 мл 1%-ного раствора желатина и при перемешивании добавляют указанные в табл. Л.12 объемы 0,1 М уксусной кислоты и 0,1 М ацетата натрия для создания буферных растворов с различными значениями pH. Общий объем жидкости в каждом стакане составляет 20 мл.

Таблица Л.12

Результаты опытов по изучению оптической плотности растворов желатина

№ п/п	1%-ный раствор желатина, мл	0,1 М CH_3COOH , мл	0,1 М CH_3COONa , мл	pH	D
1	10	9	1		
2	10	8	2		
3	10	7	3		
4	10	6	4		
5	10	5	5		
6	10	4	6		
7	10	3	7		
8	10	2	8		
9	10	1	9		

Измеряют оптическую плотность D каждого раствора. Вычисляют значения pH.

Результаты заносят в таблицу для последующего построения графика зависимости оптической плотности от pH. Изоэлектрическую точку желатина определяют по максимуму на графической зависимости оптической плотности от pH раствора (см. рис. 9.7, в).

Опыт 2. Определение ИЭТ по вязкости растворов

В девять пронумерованных стаканчиков наливают по 10 мл 1%-ного раствора желатина и при перемешивании добавляют указанные в табл. Л.13 объемы 0,1 М уксусной кислоты и 0,1 М ацетата натрия для создания буферных растворов с различными значениями pH. Общий объем жидкости в каждом стакане составляет 20 мл.

Измеряют вязкость η каждого раствора с помощью капиллярного вискозиметра. Результаты заносят в таблицу для последующего построения графика зависимости вязкости от pH.

Таблица Л.13

Результаты опытов по изучению вязкости растворов желатина

№ п/п	1%-ный раствор желатина, мл	0,1 М CH_3COOH , мл	0,1 М CH_3COONa , мл	pH	τ , с	η
0	Опыт со стандартной жидкостью					
1	10	9	1			

№ п/п	1%-ный раствор желатина, мл	0,1 М CH_3COOH , мл	0,1 М CH_3COONa , мл	pH	τ , с	η
2	10	8	2			
3	10	7	3			
4	10	6	4			
5	10	5	5			
6	10	4	6			
7	10	3	7			
8	10	2	8			
9	10	1	9			

Изоэлектрическую точку желатина определяют по минимуму на графической зависимости вязкости от pH раствора (см. рис. 9.7, а).

Опыт 3. Определение ИЭТ по степени набухания

В девять пронумерованных стаканчиков наливают при перемешивании указанные в табл. Л.14 объемы 0,1 М уксусной кислоты и 0,1 М ацетата натрия для создания буферных растворов с различным pH.

В каждый стаканчик погружают заранее взвешенную сухую пластинку желатина. Через 1–1,5 ч пластинку желатина вынимают, промокают фильтровальной бумагой и снова взвешивают. Результаты заносят в таблицу для последующего построения графика зависимости степени набухания от pH.

Таблица Л.14

Результаты опытов по изучению степени набухания желатина

№ п/п	0,1 М CH_3COOH , мл	0,1 М CH_3COONa , мл	Масса сухого желатина m_0 , г	Масса набух- шего желатина m , г	pH	Степень набухания α
1	9	1				
2	8	2				
3	7	3				
4	6	4				
5	5	5				
6	4	6				
7	3	7				
8	2	8				
9	1	9				

Изоэлектрическую точку желатина определяют по минимуму на графической зависимости степени набухания от pH раствора (см. рис. 9.7, б).

Отчет. В отчете должны быть представлены:

- 1) таблицы с результатами измерений оптической плотности, вязкости и степени набухания желатина (см. табл. Л.12—Л.14);
- 2) графические зависимости D от pH , η от pH и α от pH ;
- 3) вывод о величине изоэлектрической точки желатина.

Л.9. Изучение критической концентрации мицеллообразования ПАВ

При подготовке к лабораторной работе повторите материалы гл. 9, обратив особое внимание на параграф 9.3.

Цель работы. Определение ККМ олеата натрия по величине поверхностного натяжения.

Реактивы и оборудование. Раствор олеата натрия $C_{17}H_{33}COONa$ 0,03 М, стаканы химические объемом 50 мл, пипетки Мора объемом 25 мл, колбы мерные объемом 50 мл, резиновые груши.

Методические указания. ККМ можно определить по положению скачка на зависимости от концентрации какого-либо из физико-химических свойств раствора — оптической плотности, электропроводности, осмотического давления или поверхностного натяжения. Мы будем использовать зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора. В растворах коллоидных ПАВ сразу же после формирования мономолекулярного поверхностного слоя в объеме раствора начинается мицеллообразование, поэтому концентрация раствора, при которой поверхностное натяжение перестает изменяться, соответствует ККМ (рис. Л.15).

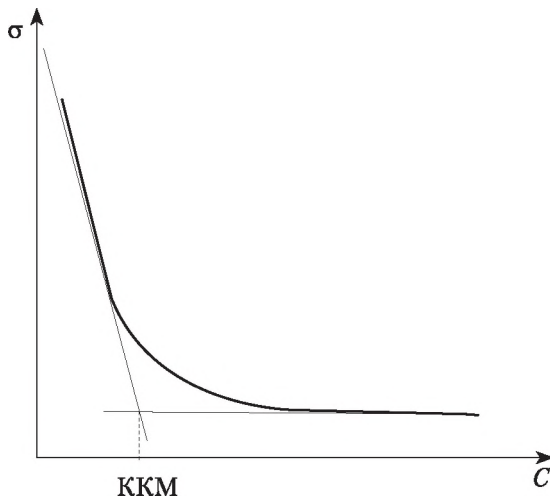


Рис. Л.15. Зависимость поверхностного натяжения раствора коллоидного ПАВ от концентрации

Измерение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом. Стагмометр (рис. Л.16) представляет собой капиллярную трубку с расширением посередине; выше и ниже расширения находятся две метки, ограничивающие определенный объем.

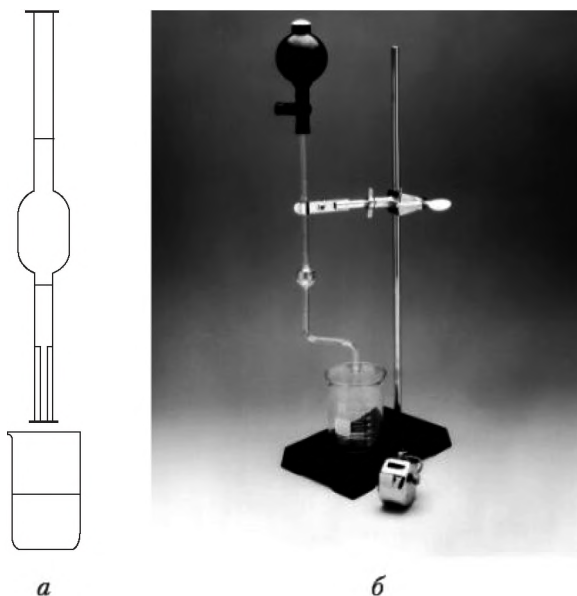


Рис. 1.16. Сталагмометр:

a — схематическое изображение; *б* — фото оборудования для сталагмометрического определения поверхностного натяжения

Нижняя часть сталагмометра заканчивается капилляром с отшлифованной поверхностью. Жидкость затягивается в сталагмометр с помощью резиновой трубки и груши, во время измерений грушу нужно отсоединить. При свободном истечении жидкости из сталагмометра в момент отрыва капли преодолевает силу поверхностного натяжения, которое удерживает ее на конце капилляра. Чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем бóльшая по массе и объему капля может удержаться на конце капилляра. Измерение заключается в определении числа капель жидкости, вытекающей из выделенного метками объема сталагмометра.

Для одинакового объема двух жидкостей, вытекающих через один и тот же капилляр, используют уравнение

$$\sigma = \sigma_{\text{станд}} \cdot \frac{n_{\text{станд}} \rho}{n \rho_{\text{станд}}},$$

где σ — поверхностное натяжение исследуемой жидкости; $\sigma_{\text{станд}}$ — поверхностное натяжение стандартной жидкости (воды, толуола, бензола); n и $n_{\text{станд}}$ — число капель исследуемой и стандартной жидкостей; ρ и $\rho_{\text{станд}}$ — плотности исследуемой и стандартной жидкостей. Если при исследовании разбавленных растворов в качестве стандартной жидкости используется растворитель, то разностью в плотности можно пренебречь.

Выполнение работы. 1. Приготовить серию растворов (8–10) олеата натрия методом разбавления вдвое исходного 0,03 М раствора.

2. Измерить поверхностное натяжение каждого раствора методом счета капель с помощью сталагмометра, результаты измерений внести в табл. Л.15.

**Рекомендуемая форма записи результатов изучения зависимости
поверхностного натяжения от концентрации**

№ п/п	Концентрация ПАВ $C_{\text{ПАВ}}$, моль/л	Число капель n	Поверхностное натяжение раствора σ , Дж/м ²
0	Опыт со стандартной жидкостью		
1			
...			

Построить график зависимости поверхностного натяжения от концентрации олеата натрия, определить ККМ, как показано на рис. Л.15.

Отчет. В отчете должны быть представлены:

- 1) результаты измерений поверхностного натяжения раствора олеата натрия разной концентрации в виде табл. Л.15;
- 2) график зависимости поверхностного натяжения от концентрации олеата натрия с построением для определения ККМ (см. рис. Л.15);
- 3) вывод о величине ККМ олеата натрия.

Заключение

При изучении коллоидной химии вы познакомились с важнейшими объектами этой науки — разнообразием дисперсных систем, поверхностями и границами раздела, мицеллярными образованиями ПАВ, высокомолекулярными соединениями.

Осваивая основные теоретические положения коллоидной химии, применяя их к объяснению свойств реальных тел и происходящих с ними явлений, к решению практических задач, выполняя экспериментальные лабораторные работы, вы могли убедиться в глубокой взаимосвязи физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем со многими другими научными дисциплинами и прочувствовать ее роль в понимании свойств окружающего нас мира и развитии естествознания.

Д. Овербек, теперь уже знакомый вам по теории ДЛФО, в одной из своих статей пишет о том, что на коллоидном уровне становятся более очевидными и легче измеримыми явления, типичные для низкомолекулярных систем (броуновское движение, рассеяние света): «Как чистая наука, наука о коллоидах... помогает в понимании этих явлений, как хорошая карикатура часто лучше передает образ, нежели детальный портрет... Значение коллоидной химии как прикладной науки определяется множеством ее приложений в промышленности и других науках (например, биофизике и биохимии)». По его мнению, многогранность коллоидной химии, связывающей отдельные дисциплины, делает ее идеальной основой для обучения студентов, которым необходимо «учиться взаимодействию со специалистами в разных областях и уметь соединять многообразие методов и знаний для решения различных проблем»¹.

Особенно актуально звучат эти слова для будущих учителей естествознания, для которых важнейшей профессиональной задачей является формирование единой естественнонаучной картины мира у своих учеников. И возможно, именно физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем поможет вам и вашим будущим ученикам связать в единую систему знания отдельных учебных дисциплин и предметов, будет ступенью к пониманию единства и цельности науки, а также ее практического приложения.

¹ Overbeek J. Th. G. The current state of colloid science // Chem. Brit. 1972. Vol. 8. № 9. P. 370–371.

Литература

1. *Арсланов, В. В.* Нанотехнология. Коллоидная и супрамолекулярная химия : энциклопедический справочник / В. В. Арсланов. — М. : Ленанд/URSS, 2015.
2. *Беляев, А. П.* Физическая и коллоидная химия / А. П. Беляев, В. И. Кучук. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
3. *Волков, В. А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. В. Волков. — СПб. : Лань, 2015.
4. *Гельфман, М. И.* Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. — СПб. : Лань, 2010.
5. *Ершов, Ю. А.* Коллоидная химия / Ю. А. Ершов. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
6. *Зимон, А. Д.* Коллоидная химия наночастиц / А. Д. Зимон, А. Н. Павлов. — М. : Научный мир, 2012.
7. *Мушамбаров, Н. Н.* Физическая и коллоидная химия / Н. Н. Мушамбаров. — М. : Медицинское информационное агентство, 2010.
8. *Сумм, Б. Д.* Коллоидная химия / Б. Д. Сумм. — М. : Академия, 2013.
9. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие / под ред. А. П. Беляева. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
10. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие / под ред. А. П. Беляева. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.
11. *Хмельницкий, Р. А.* Физическая и коллоидная химия / Р. А. Хмельницкий. — М. : АльянС, 2009.
12. *Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — М. : Высшая школа, 2006.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Гавронская Юлия Юрьевна,
Пак Вячеслав Николаевич**

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебник и практикум для вузов

Формат 70×100 1/16.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,27

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru