

Министерство образования Республики Беларусь
Белорусский государственный университет
Факультет химический
Кафедра физической химии и электрохимии

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой
_____ Е.А. Стрельцов
«20» ноября 2025 г.

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета
_____ А.В. Зураев
«09» декабря 2025 г.

Коллоидная химия

Электронный учебно-методический комплекс для специальностей:

6-05-0531-01 «Химия»,
6-05-0531-02 «Химия лекарственных соединений»,
6-05-0531-04 «Химия (научно-педагогическая деятельность)»

Регистрационный № 2.4.3-24 / 721

Авторы:
Савицкая Т.А., доктор химических наук, профессор;
Котиков Д.А., кандидат химических наук, доцент.

Рассмотрено и утверждено на заседании Совета химического факультета БГУ.
Протокол № 4 от 09.12.2025 г.

Минск 2025

УДК 544.77(075.8)

С 133

Утверждено на заседании Научно-методического совета БГУ.

Протокол № 5 от 18.12.2025 г.

А в т о р ы :

Савицкая Татьяна Александровна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии и электрохимии химического факультета БГУ,

Котиков Дмитрий Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии и электрохимии химического факультета БГУ.

Рецензенты:

кафедра физической, коллоидной и аналитической химии УО «Белорусский государственный технологический университет» (заведующий кафедрой Курило И.И., кандидат химических наук, доцент),

Невар Т.Н., заместитель директора по научной и инновационной работе ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», кандидат химических наук.

Савицкая, Т. А. Коллоидная химия : электронный учебно-методический комплекс для специальностей 6-05-0531-01 «Химия», 6-05-0531-02 «Химия лекарственных соединений», 6-05-0531-04 «Химия (научно-педагогическая деятельность)» / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков ; БГУ, Химический фак., Каф. физической химии и электрохимии. – Минск : БГУ, 2025. – 92 с. : ил. – 28. Библиогр.: с. 89–90.

Электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Коллоидная химия» предназначен для студентов специальностей 6-05-0531-01 «Химия», 6-05-0531-02 «Химия лекарственных соединений», 6-05-0531-04 «Химия (научно-педагогическая деятельность)».

В ЭУМК содержатся общие сведения о дисциплине «Коллоидная химия», цели и задачи ее изучения, требования к освоению материала, теоретические сведения по избранным темам, информация о самостоятельной управляемой работе студентов, программы семинарских занятий, примеры задач и тестовых заданий, перечень лабораторных работ, примерный перечень вопросов для подготовки к экзамену, описание методов контроля знаний, перечень литературы, перечень электронных ресурсов, учебная программа, примеры презентаций по ряду разделов дисциплины.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	7
1.1. Общая характеристика и классификация дисперсных систем.....	7
1.2. Получение лиофобных дисперсных систем.....	13
1.3. Поверхностные явления	21
1.4. Свойства и устойчивость дисперсных систем	49
1.5. Лиофильные коллоидные системы	78
1.6. Основы физико-химической механики	78
1.7. Коллоидно-химические основы охраны окружающей среды.....	79
2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	80
2.1. Самостоятельная работа и выполнение заданий	80
2.2 Тематика семинарских занятий	80
2.3. Примеры задач.....	81
2.4. Примерный перечень лабораторных работ	82
3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ.....	83
3.1. Примеры тестовых заданий по теме «Лиофильные коллоидные системы».....	83
3.2. Примерный перечень вопросов к экзамену.....	85
4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ.....	89
4.1. Рекомендуемая литература	89
4.2. Электронные ресурсы.....	90
Приложение 1. Учебная программа по дисциплине	91
Приложение 2. Избранные презентации по дисциплине	92

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цели и задачи учебной дисциплины

Цель учебной дисциплины – ознакомление студентов с основами учения о дисперсных системах и поверхностных явлениях, происходящих на границах раздела фаз, формирование четкого представления об универсальности дисперсного состояния материи и роли размерного эффекта в физикохимии дисперсных систем. Учебная программа по дисциплине приведена в приложении 1.

Задачи учебной дисциплины:

-способствовать формированию у студентов колloidно-химического восприятия окружающего мира, основанного на знании универсальности коллоидного состояния вещества, молекулярного механизма колloidных процессов и их количественного описания;

-познакомить студентов с важнейшими закономерностями, которым подчиняется поведение гетерогенных дисперсных систем и поверхностные явления в них;

-дать представление об экспериментальных методах колloidной химии, которые позволяют изучать и количественно характеризовать дисперсные системы и поверхностные явления;

-в лабораторных условиях сформировать навыки владения классическими методами исследования колloidной химии, к которым относятся методы оценки поверхностного натяжения на границе жидкость-газ и жидкость-жидкость, седиментационный анализ, определение удельной поверхности адсорбентов, критической концентрации мицеллообразования ПАВ, порога электролитной коагуляции золей, электрокинетического потенциала и т.п.;

-познакомить студентов с возможными областями применения знаний по колloidной химии в научных исследованиях и технологических процессах, реализованных в Республике Беларусь.

Место учебной дисциплины в системе подготовки специалиста с высшим образованием

Учебная дисциплина относится к модулю «Химия макромолекулярных и коллоидных систем» государственного компонента.

Учебная программа составлена с учетом межпредметных связей с учебной дисциплиной «Физическая химия».

Требования к компетенциям

Освоение учебной дисциплины «Колloidная химия» должно обеспечить формирование следующих компетенций:

Базовые профессиональные компетенции:

Анализировать колloidно-химические закономерности образования и устойчивости дисперсных систем, механизмы и роль поверхностных явлений, возникающих на границе раздела фаз.

В результате освоения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- основные задачи, положения и направления развития коллоидной химии, их обоснование;
- основные характеристики и особенности коллоидного состояния вещества, роль размерного эффекта в физико-химии дисперсных систем;
- методы получения и очистки дисперсных систем;
- закономерности диффузии, броуновского движения, седиментации и седиментационно-диффузионного равновесия;
- оптические, электрические и реологические свойства дисперсных систем;
- основы теории устойчивости дисперсных систем;
- особенности получения и свойства таких дисперсных систем, как золи, суспензии, эмульсии, пены аэрозоли;
- новейшие достижения в области коллоидной химии и перспективы их использования для получения новых материалов.

уметь:

- применять экспериментальные методы коллоидной химии для изучения и количественной характеристики дисперсных систем;
- использовать основы учения о коллоидном состоянии вещества и особых свойств поверхностных слоев для объяснения поведения дисперсных систем в научных исследованиях и технологических процессах.

иметь навык:

- применения базовых коллоидно-химических знаний для оценки и прогнозирования свойств исследуемых объектов из класса дисперсных систем;
- анализа дисперсных систем с учетом размерного эффекта, способа их получения и демонстрации основных коллоидно-химических свойств;
- выбора современных физико-химических методов анализа для характеристики свойств дисперсных систем.

При организации образовательного процесса используются *линейный* (традиционный) метод (лекция, семинарские занятия) и *активные* (интерактивные) методы:

-проблемно-ориентированное обучение PBL (Problem-Based Learning). Обучающиеся приобретают знания и навыки при решении реальных, открытых проблем. Учебный процесс строится на основе практических заданий, а не традиционного изложения материала, что способствует более глубокому пониманию и развитию навыков критического мышления;

-командно-ориентированное обучение TBL (Team-Based Learning). Обучение, основанное на использовании малых групп, дает возможность сначала изучить учебный материал, а на занятии применить полученные знания, умения и навыки при помощи последовательности действий, включающей индивидуальную работу, командную работу, а также мгновенную обратную связь;

-научно-ориентированное обучение RBL (Research-Based Learning). Исследование становится центральным инструментом образовательного процесса. Вместо традиционного усвоения готовых знаний, студенты активно

участвуют в исследовательской деятельности, что способствует более глубокому пониманию материала и развитию навыков критического мышления.

Структура учебной дисциплины

Дисциплина изучается в 5 семестре для специальностей «Химия (фармацевтическая деятельность)», «Химия лекарственных соединений» (медицинская и фармацевтическая химия, аналитическая биофармхимия) и в 6 семестре для специальностей «Химия (зеленые химические технологии функциональных материалов и систем), (Химико-аналитическая и экспертная деятельность)», «Химия (научно-педагогическая деятельность)». В соответствии с учебным планом всего на изучение учебной дисциплины «Коллоидная химия» отведено для очной формы получения высшего образования – 114 часов, в том числе 72 аудиторных часа, лекции – 32 часа, лабораторные занятия – 30 часов, семинарские занятия – 10 часов. Из них:

Лекции – 32 часа, лабораторные занятия – 30 часов, семинарские занятия – 6 часов, управляемая самостоятельная работа (УСР) – 4 часа.

Трудоемкость учебной дисциплины составляет 3 зачетные единицы.

Форма промежуточной аттестации – экзамен.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Общая характеристика и классификация дисперсных систем

1.1.1. Основные понятия, определения. Коллоидное состояние вещества

Определение, основные понятия, объекты и цели изучения коллоидной химии. Фундаментальные проблемы химического характера – исследование химических реакций и явлений в различных коллоидных системах: микрэмulsionиях и мицеллах, тонких жидкых пленках, монослоях, пенах – новое направление развития коллоидной химии. Причины возникновения поверхностных явлений в дисперсных системах. Основные количественные характеристики дисперсности. Коллоидное состояние вещества. Краткий исторический обзор развития коллоидной химии.

Классификация дисперсных систем. Различные типы классификации дисперсных систем: по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по числу характеристических размеров дисперсной фазы, по межчастичному взаимодействию, по межфазному взаимодействию, по характеру распределения фаз, по фракционному составу частиц дисперсной фазы. Нанодисперсные системы как объекты коллоидной химии. Особенности свойств наноразмерных систем. Классификация нанодисперсных систем. Нанотермодинамика. Особое место растворов высокомолекулярных соединений в коллоидно-химической классификации. Поли- и монодисперсные коллоидные системы. Коллоидные кристаллы.

Лиофильные и лиофобные системы; сходство и различия между ними и растворами и дисперсиями высокомолекулярных соединений

Презентации по избранным темам дисциплины «Коллоидная химия» приведены в приложении 2.

Практическое использование дисперсных материалов и связанных с ними процессов и поверхностных явлений было известно в первоначальной ремесленной химии еще во времена глубокой древности, отстоящие от нас на тысячелетия и относящиеся к древней культуре Индии, Китая, Египта, Греции и других стран (краски и окрашивание тканей, керамика и глазури, цветное стекло, изготовление мыл и др.).

Однако свою историю коллоидная химия отсчитывает с 1861 г., с открытия Т. Грэмом коллоидных растворов. Коллоидами Грэм назвал вещества, которые образуют водные растворы с kleеподобными свойствами и не проходят через полупроницаемые перегородки – мембранны. По гречески *колла* (αολλα) означает клей, *эйдос* – вид.

В коллоидных растворах мельчайшие частицы вещества образуют одну фазу, а среда, в которой они находятся, – другую. Вещества, дающие молекулярные или ионные растворы, Грэм назвал кристаллоидами. Эти

вещества, как писал Грэм в своей работе «*Диффузия жидкостей в применении к анализу*», не задерживаются мембраной.

Далее следовал «химический» период развития коллоидной химии, и до конца XIX века усилия исследователей были направлены на синтез различных коллоидов – неорганических, органических, белковых. Уже к 1910 г. было известно несколько методов получения хлорида натрия – типичного «кристаллоида» в коллоидном состоянии в органических средах. Позднее П. Веймарн получил более 200 золей из типичных кристаллоидов. Таким образом, стала понятна условность названия «коллоиды» и пришло понимание того, что большинство веществ могут быть получены в коллоидном, т. е. дисперсном состоянии, которое обеспечивает появление специфических свойств. *Все это позволило говорить о коллоидном состоянии вещества как о всеобщем состоянии материи, промежуточном между молекулярным состоянием (атомы, ионы, молекулы) и макросостоянием.* Важно понимать, что свойства вещества в коллоидном состоянии определяет не его природа, а размер частиц.

Исследования зависимости свойств систем от размера частиц составили содержание следующего этапа в развитии представлений об объектах коллоидной химии. Главным результатом этого этапа явился вывод о том, что к признакам объектов коллоидной химии относится не только *дисперсность*, но и *гетерогенность*.

В начале XX века в коллоидную химию вошли идеи и методы физики и физической химии. Они быстро привели к фундаментальным открытиям: была установлена гетерогенная природа коллоидных растворов; открыто седиментационно-диффузионное равновесие в суспензиях и эмульсиях; разработан метод измерения размера высокодисперсных частиц и макромолекул с помощью ультрацентрифуг; создана кинетическая теория адсорбции и строения адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ. В сочетании с термодинамикой поверхностных явлений Гиббса эти работы составили теоретический фундамент коллоидной химии.

Современная коллоидная химия – своеобразная пограничная область знания. Тесные контакты с другими науками способствовали созданию экспериментальной базы, объединяющей собственные, исторически сложившиеся, и современные методы исследования, заимствованные из других наук.

Тенденция развития коллоидной химии на современном этапе: *химические* процессы в коллоидных системах (химические реакции в микроэмульсиях, тонких пленках, адсорбционных слоях, пенах, гелях; мицеллярный катализ и т. п.).

Современная колloidная химия – крупная область химической науки, изучающая *свойства веществ в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах*.

Поверхностные явления (ПЯ) – процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое, и возникающие в результате взаимодействия контактирующих фаз, имеющих различный состав и строение.

В колloidной химии, как во всякой науке, имеющей дело со множеством объектов, необходима классификация дисперсных систем. Рассмотрим кратко классификации, которые получили наибольшее распространение (таблицы 1–4).

Таблица 1 – Классификация дисперсных систем в зависимости от размера колloidных частиц.

Класс систем	Размер частиц d		Дисперсность, м^{-1}	Число атомов в одной частице	Отдельные представители
	мкм	м			
Грубодисперсные	> 10	$> 10^{-5}$	$< 10^5$	$> 10^{18}$	Сахар-песок, пены, грунт, крупа, капли дождя, гранулы лекарств
Среднедисперсные	0,1–10	10^{-7} – 10^{-5}	10^5 – 10^7	$> 10^9$	Растворимый кофе, эритроциты, сахарная пудра, сажа
Высокодисперсные	0,001–0,1	10^{-9} – 10^{-7}	10^7 – 10^9	10^9 – 10^3 и менее	Сок растений, рубиновые стекла, золи, наночастицы металлов, нитевидные кристаллы
Наноразмерные	0,001–0,01	10^{-9} – 10^{-8}	10^8 – 10^9	десятк	нанотрубки, наночастицы металлов и полимеров, цилиндрические мицеллы ПАВ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, микроэмulsionи

Для характеристики дисперсных систем принято использовать величины:

• *характеристический размер a* . Если частица сферическая, в качестве характеристического размера рассматривается *диаметр частицы d* ,

$$D = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{\text{м}} \right],$$

• *дисперсность*

• *удельная поверхность* – отношение площади межфазной поверхности к объему или массе дисперсной фазы:

$$S'_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{V_{\phi}} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \frac{1}{\text{м}} \right];$$

$$S''_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{m_{\phi}} = \frac{S_{\text{МФП}}}{V_{\phi} \cdot \rho_{\phi}} = \frac{S'_{\text{уд}}}{\rho_{\phi}} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right].$$

Для сферических частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{частиц}}}{V_{\text{частиц}}} = \frac{n4\pi r^2}{n \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}, \quad \text{где } n \text{ – число частиц, } r \text{ – радиус частиц}$$

Таким образом, удельную поверхность системы, состоящую из сферических частиц, можно определить, зная радиус частиц. Корреляция величин удельной поверхности и размера частиц отражена на рисунке 1.

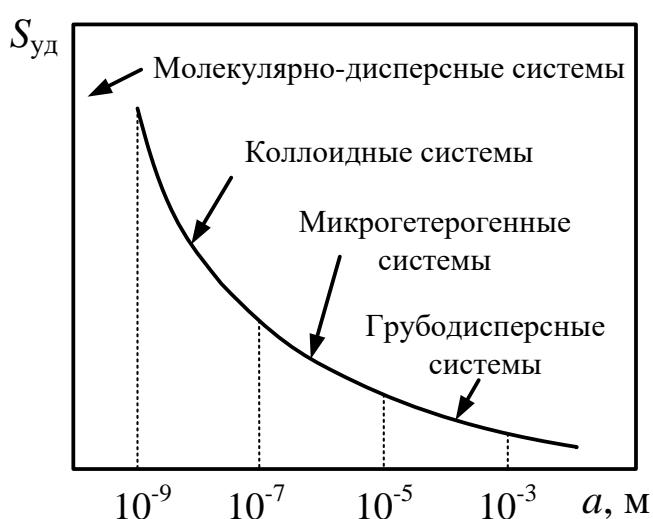


Рисунок 1 – Изменение удельной поверхности дисперсных систем в зависимости от размеров частиц.

Таблица 2 – Классификация по числу характеристических размеров частиц ДФ (размеров, которые определяют дисперсность) или по топографическому признаку.

ДФ		Название системы	Представители
Число размеров	Вид		
Три	Твердые частицы, капли, пузырьки	Корпскулярная (лат. <i>corpuscular</i> – частица)	Почва, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, кофе
Два	Нити, волокна, капилляры, поры	Фибриллярная (лат. <i>fibrila</i> – нить)	Древесина, ткани, пористые вещества, хлеб, сухари, волосы, кожа, паутина
Один	Пленки, мембранны	Ламинарная (лат. <i>lamina</i> – пленка)	Жидкие пленки, в том числе и нефти на жидкой и твердой поверхностях.

Классификация по характеру взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды (таблица 3) пригодна лишь для систем с жидкой дисперсионной средой. Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул ДС вокруг частиц ДФ.

Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц ДФ с ДС, называются *лиофильные* (от греч. *лиос* – жидкость, *фило* – люблю). Если частицы ДФ состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются *лиофобными* (от греч. *фобо* – ненавижу). В том случае, когда дисперсионной средой является вода, эти два класса можно называть соответственно *гидрофильными* и *гидрофобными* системами.

Таблица 3 – Классификация по характеру взаимодействия.

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Взаимодействие между фазами	Представители
Лиофобные	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Слабое	Золи, суспензии, эмульсии
Лиофильные	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Сильное	Критические эмульсии, мицеллярные растворы ПАВ, растворы некоторых ВМС, (белков и др.)

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (таблица 4) наиболее распространена. Возможны девять комбинаций ДФ и ДС в различных их агрегатных состояниях. Однако системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации вследствие неограниченной взаимной растворимости газов.

Необходимое условие образования дисперсной системы – ограниченная растворимость вещества ДФ в ДС!

Таблица 4 – Классификация по агрегатному состоянию.

ДФ/ДС	Характеристика по размеру частиц	Тип системы	Примеры
т/ж	Гд	Суспензии (концентрированные суспензии – пасты)	Взвеси в природных водах, сточные воды, зубная паста
	Вд	Золи	Золи металлов в воде
ж/ж	Гд	Эмульсии (концентрированные эмульсии – кремы)	Продукты питания (молоко, сметана), фармацевтические и косметические препараты, смазочно-охлаждающие жидкости, нефть, эмульсионные пленки (биомембранны)
	Вд	Микроэмульсии	Промывочные жидкости для увеличения нефтеотдачи скважин
г/ж	Гд Вд	Газовые эмульсии Пены	Пена шампанского, пива, мыльная пена
т/т	Гд	Сплавы	Сплавы металлов, магниты
	Вд	Твердые коллоидные растворы	Минералы, рубиновые стекла Кремля, эмали, металлокерамические композиции (керметы, ситаллы), некоторые драгоценные и полудрагоценные камни (рубин)
ж/т	–	Пористые тела, заполненные жидкостью, капиллярные тела, гели	Жемчуг, неблагородный опал, почвы, яблоко
г/т	–	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Активированный уголь, силикагель, пемза, хлеб, сыр, шоколад, пенопласт, древесина, шерстяные, хлопчатобумажные и др. ткани, фетр, войлок, бумага
т/г	Гд Вд	Аэрозоли Пыли, дымы	Табачный дым, промышленные выбросы в атмосферу, пыльные бури, аэрозоли лекарственных веществ
ж/г	Гд Вд	Аэрозоли Туманы	Кучевые облака, растворы газов в жидкостях (природные растворы O_2 , CO_2), моторное топливо в камере сгорания, духи
г/г		–	

Классификация по степени взаимодействия частиц ДФ. Согласно этой классификации дисперсные системы по кинетическим свойствам разделяются на два класса:

1. *Свободнодисперсные*, в которых частицы ДФ не связаны между собой и могут свободно перемещаться. Такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. Вязкость их определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Это аэрозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, лиозоли.

2. *Связнодисперсные*, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. Частицы образуют сплошной пространственный каркас. К этому классу относятся гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела, твердые растворы.

1.2. Получение лиофобных дисперсных систем

1.2.1. Диспергационные методы получения

Лиофобные дисперсные системы. Основы термодинамики образования дисперсных систем. Диспергационные методы получения: общая характеристика. Связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел. Использование эффекта Ребиндера для уменьшения работы диспергирования. Физическое, химическое и физико-химическое диспергирование. Пептизация и её разновидности. Процессы диспергирования в природе, современной технике и химической технологии.

Для того чтобы получить коллоидный раствор или золь, необходимо выполнить два условия: 1) создать в жидкости твердые или жидкие нерастворимые частицы коллоидной степени дисперсности; 2) обеспечить устойчивость этих частиц, предохранив их от слипания друг с другом (от коагуляции), т. е. стабилизировать систему. Стабилизация коллоидных систем может производиться путем введения в систему нового компонента – стабилизатора, который адсорбируется на поверхности коллоидных частиц и придает частицам заряд и (или) образует защитную оболочку.

Свободнодисперсные системы (порошки, суспензии, эмульсии, золи) можно получить двумя способами: *диспергированием и конденсацией*.

Диспергирование основано на получении из сплошного и крупного по размерам тела более мелких частиц дисперсной фазы.

Конденсация, напротив, связана с укрупнением частиц, в том числе и частиц молекулярных размеров, до частиц определенного класса дисперсных систем.

Мы даже не подозреваем, что во многих процессах происходит возникновение и разрушение дисперсных систем.

Диспергирование может быть *самопроизвольным и несамопроизвольным*.

Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем.

Термодинамическая возможность самопроизвольного процесса, в том числе и диспергирования, определяется условием $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Для диспергирования необходимо затратить определенную работу или эквивалентное ей количество энергии. Эти затраты определяются изменением энталпии ΔH . Для разрушения существующих связей внутри тела необходимо преодолеть когезионное взаимодействие (*когезию*) (связь между молекулами, атомами или ионами) внутри тела в пределах одной фазы и затратить определенную работу, которая называется работой когезии, W_k . Применительно к идеальному твердому телу величину W_k называют когезионной прочностью. После образования новых поверхностей раздела фаз на межфазной границе возникает *адгезия* (связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте). В результате адгезии поверхностная энергия уменьшается на величину, которая характеризует работу адгезии W_a . Поэтому изменение энталпии при диспергировании можно представить $\Delta_{\text{дисп}}H = W_k - W_a$.

При самопроизвольном диспергировании:

$$\Delta H < 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0, W_a > W_k$$

К лиофильным системам относятся критические эмульсии, высокодисперсные золи парафина в углеводородах, водные растворы эмульсолов – углеводородов с большим содержанием (10–40 %) мыл, растворы мицеллообразующих ПАВ и т. д.

Согласно Ребиндеру и Щукину, самопроизвольное отщепление частиц коллоидных размеров от макрофазы возможно, если межфазное натяжение мало. В этом случае работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, компенсируется уменьшением энталпии в процессе сольватации и ростом энтропии за счет участия образующихся частиц в броуновском движении.

Критерий Ребиндера – Щукина образования лиофильных систем:

$$\sigma \leq \frac{\beta k_B T}{d^2}$$

где d – линейный размер частиц,

β – коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии.

При несамопроизвольном диспергировании:

$$\Delta H > 0, \Delta S > 0, \Delta G > 0, W_a < W_k$$

Несамопроизвольное диспергирование характерно для лиофобных систем. Здесь процесс диспергирования осуществляется за счет внешней энергии.

Несамопроизвольное диспергирование бывает:

-механическое;

- физическое* (диспергирование ультразвуком, электрическими методами);
- физико-химическое* (пептизация).

Механическое диспергирование в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы:

- измельчение, истирание, раздавливание и т. д.;
- распыление;
- барботаж.

Измельчение проводят в мельницах различной конструкции, например в шаровых или коллоидных мельницах.

В шаровых мельницах получают частицы размером $6 \cdot 10^4$ нм при сухом помоле и менее 10^3 нм при мокром; в коллоидных – 100 нм и менее.

Измельчением получают системы типа т/г, т/ж, распылением – ж/г, ж/ж, барботажем – г/ж.

Разрушение материалов в процессе диспергирования может быть облегчено при использовании *эффекта Ребиндера* – адсорбционного понижения прочности твердых тел. Этот эффект заключается в уменьшении поверхностной энергии с помощью поверхностно-активных веществ.

Диспергирование ультразвуком высокой частоты эффективно лишь в том случае, если диспергируемое вещество обладает малой прочностью. При действии на суспензию ультразвука возникают механические колебания (порядка нескольких тысяч в 1 с), которые разрывают частицы на более мелкие. Таким путем получают органозоли хрупких металлов, гидрозоли серы, графита, гидроксидов металлов, различных полимеров.

При диспергировании в электрических аппаратах избыток электрических зарядов сообщается распыляемой жидкости, и в результате отталкивания одноименных зарядов происходит дробление жидкости на капли.

К физико-химическому диспергированию относится метод *пептизации*. Пептизацией называют переход осадков под действием пептизаторов в состояние коллоидного раствора. Пептизировать можно только «свежие» (свежеприготовленные) осадки, в которых частицы коллоидного размера соединены в более крупные агрегаты через прослойки ДС. По мере хранения осадков происходят явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом, что препятствует пептизации.

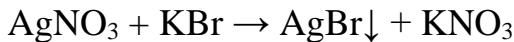
Различают пептизацию:

- адсорбционную;
- диссолюционную;
- промывание осадка растворителем.

Рассмотрим получение золей методом пептизации на примерах:

Получение золя бромида серебра адсорбционной пептизацией.

Приготовим осадок бромида серебра AgBr :



(свежеприготовленный осадок)

Возьмем избыток AgNO_3 (который играет роль пептизатора). При этом образуется золь, структурная единица дисперсной фазы которого называется *мицеллой*.

Как происходит образование мицеллы (рисунок 2)? Ионы Ag^+ (потенциалопределяющие ионы) адсорбируются на поверхности частиц осадка AgBr , заряжая их положительно, к положительно заряженной поверхности образовавшегося ядра мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – *противоионы* (ионы NO_3^-). Часть этих ионов, составляющая *адсорбционный слой*, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с *адсорбционным слоем* составляет *коллоидную частицу*. Остальные *противоионы* связаны с ядром только электростатическими силами. Эти противоионы образуют *диффузный слой*. Наличие заряда у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость золя.

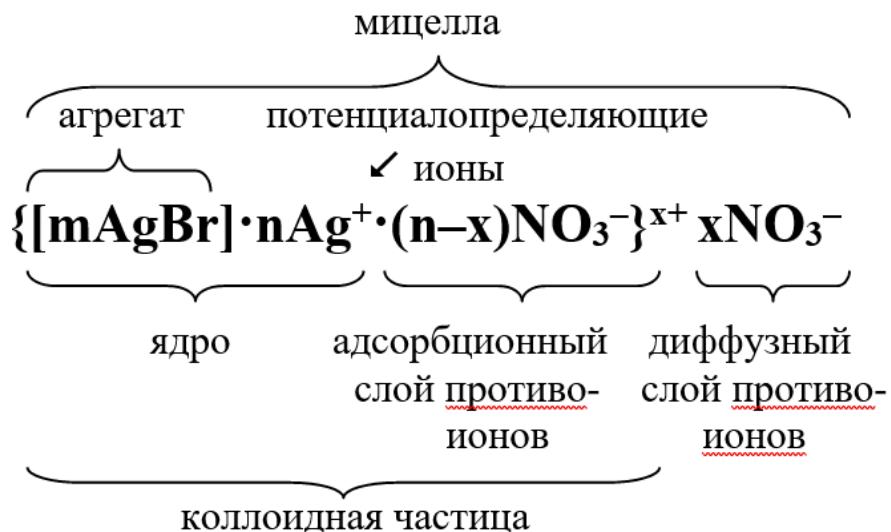


Рисунок 2 – Формула мицеллы гидрофобного золя

Мицеллу золя AgBr можно представить и в другом (графическом) виде, что отражает рисунок 3.

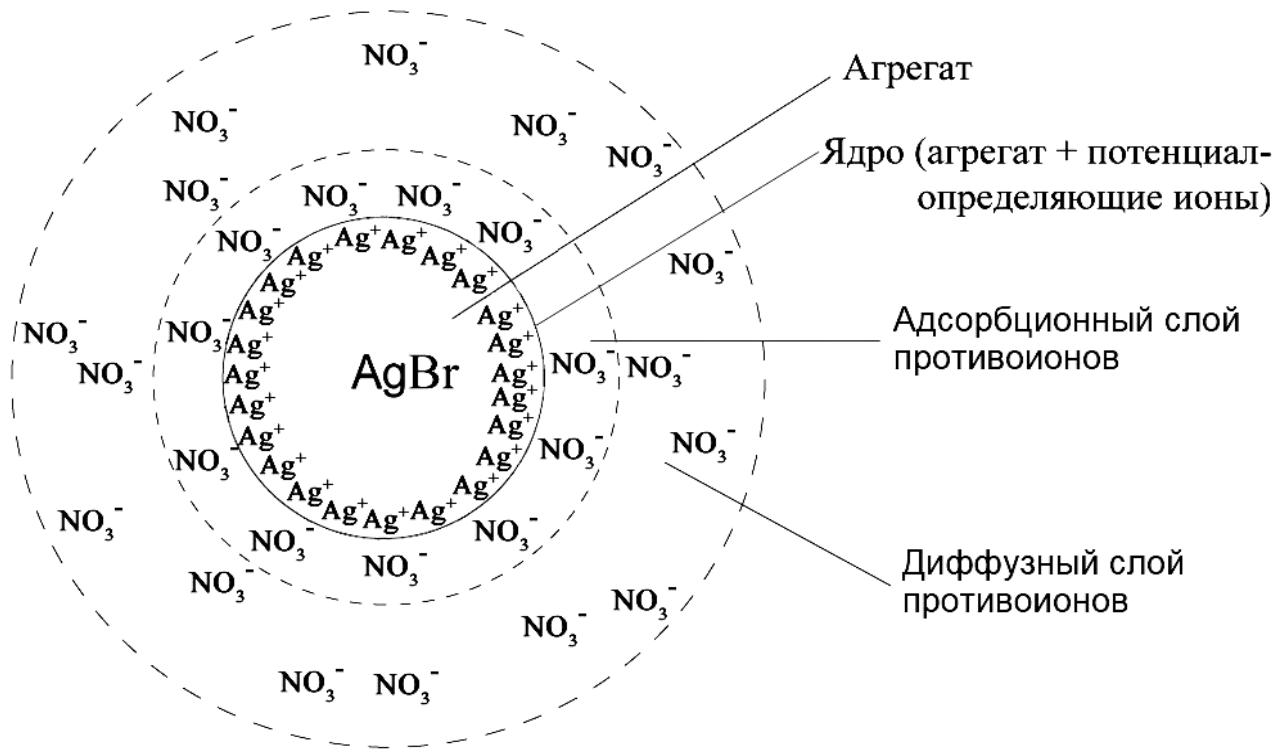
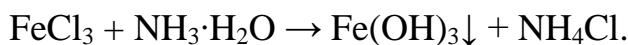


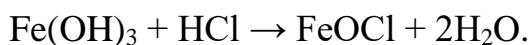
Рисунок 3 – схема мицеллы гидрофобного золя.

Как следует из рисунка и приведенной выше структурной формулы мицеллы, на поверхности твердых частиц осадка располагаются противоположные по знаку заряда ионы, которые пространственно разделены. Эти ионы образуют *двойной электрический слой*.

Диссолюционная пептизация отличается от адсорбционной только отсутствием в готовом виде электролита-пептизатора. Рассмотрим на примере получения золя гидроксида железа (III).



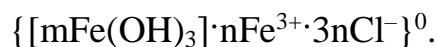
Свежеприготовленный осадок помещаем на фильтр и осторожно добавляем HCl:



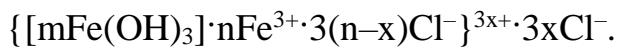
Образовавшийся FeOCl является электролитом – пептизатором. Далее происходят такие же процессы, как и при адсорбционной пептизации с образованием мицелл:



Метод промывания осадка растворителем используется, если осадок получен при значительном избытке одного из реагентов. Большая концентрация ионов в растворе вызывает сжатие двойного электрического слоя. Ионы диффузного слоя проникают в адсорбционный, в результате заряд коллоидной частицы становится равным 0 и происходит агрегация частиц:



После промывания осадка растворителем мицеллы будут иметь вид:



1.2.2. Конденсационные методы получения

Термодинамические основы образования зародышей новой фазы. Общие закономерности гомогенного зародышеобразования (по Гиббсу-Фольмеру). Конденсация пересыщенного пара. Кристаллизация (конденсация) из раствора. Кристаллизация из расплава. Кинетика возникновения зародышей в метастабильной системе. Гетерогенное образование новой фазы. Конденсационные способы получения дисперсных систем. Физическая, физико-химическая и химическая конденсация. Мицеллы как структурные единицы дисперсной фазы гидрозолей. Состав и строение мицелл. Очистка коллоидных золей: диализ, электродиализ, ультрафильтрация. Определение мембранны. Классификация мембран и мембранных методов разделения.

Несмотря на широкое применение диспергационных методов, они (за исключением пептизации) не могут быть использованы для получения дисперсных систем максимальной степени дисперсности. Такие системы получают конденсационными методами, не требующими совершения внешней работы.

К конденсационным методам относятся *конденсация, десублимация и кристаллизация*.

Конденсация бывает *гомогенная и гетерогенная*.

Гомогенная конденсация предполагает формирование новой фазы на зародышах, самопроизвольно возникающих в результате флуктуаций плотности и концентрации в системе, а гетерогенная – формирование новой фазы на уже имеющихся поверхностях (ядрах конденсации – стенки сосудов, частицы примесей).

Необходимое условие конденсации – пересыщение и неравновесное распределение вещества в объеме, а также образование центров конденсации или зародышей.

К физической конденсации относятся метод *Бредига* и метод *Рогинского и Шальникова*. Метод Бредига можно рассматривать как конденсационный, так и диспергационный. Два электрода из металла погружают в жидкость (она станет дисперсионной средой золя), концы их сближают и пропускают электрический ток. Возникающая дуга от части распыляет металл до коллоидных частиц, от части испаряет его, и пар конденсируется в холодной жидкости также в виде коллоидных частиц. Таким способом получают золи многих металлов.

Метод Рогинского и Шальникова был предложен в 1943 г. В сосуды A_1 и A_2 помещают растворитель, а в сосуд B – вещество, которое должно быть диспергировано. Сосуды A_1 и A_2 погружают в жидкий воздух и весь прибор эвакуируют, поместив на пути к насосу ловушку с жидким воздухом G . После

этого в сосуд Δ наливают жидкий воздух, и сосуды A_1 , A_2 и B каждый в отдельности подогревают электрическими нагревателями. При этом оба вещества конденсируются на сосуде Δ в соотношении, которое определяется соотношением температур в A_1 , A_2 и B . Удаляют жидкий воздух из сосуда Δ , причем твердая смесь на его стенках отстает и в виде коллоидной дисперсии стекает в сосуд B . Этот метод позволяет получать в очень чистом виде коллоидные дисперсии разнообразных веществ: например, красно-фиолетовые золи натрия, сине-зеленые золи цезия в эфире, бензоле и других органических жидкостях.

К физико-химической конденсации относится *метод замены растворителя*, который сводится к тому, что вещество, из которого предполагается получить золь, растворяют в соответствующем растворителе в присутствии стабилизатора (или без него) и затем раствор смешивают с избытком другой жидкости, в которой вещество нерастворимо. В результате образуется золь. Так получают золи серы, канифоли.

Примером получения коллоидных систем кристаллизацией является кристаллизация из пересыщенного раствора сахарозы в производстве сахара. Процесс десублимации имеет место при образовании облаков, когда в условиях переохлажденного состояния из водяных паров образуются сразу кристаллики, а не капли воды.

Очистка коллоидных систем от низкомолекулярных примесей и электролитов производится мембранными методами – *диализом* и *ультрафильтрацией*. Очистка необходима для удаления из золей избыточного количества электролитов.

Мембрана – разделяющая фаза, расположенная между двумя другими фазами и действующая как активный (если есть переносчики) или пассивный (если мембрана нейтральна к переносимому веществу) барьер в процессе переноса вещества между фазами.

Мембрана и фильтр отличаются строением и участием в процессе разделения. Мембрана задерживает вещество на поверхности, фильтр задерживает вещество всем объемом и поэтому называется глубинным (классический пример – бумажный фильтр). Мембрана засоряется быстрее, чем фильтр. Материалом мембран может быть керамика, стекло, полимеры. К полимерам, используемым для получения мембран, относятся: полиэтилен, фторсодержащие полимеры, акриловые полимеры, целлюлоза и ее эфиры, полиорганосилоксаны, поливинилхлорид и т. д.

Диализ – старейший метод очистки коллоидных растворов от ионных и молекулярных примесей с применением мембран. Движущей силой процесса является градиент концентрации. Разделение достигается за счет различия в скоростях переноса через мембрану частиц с разными молекулярными размерами. Через мембрану проходят низкомолекулярные растворенные

вещества и ионы, в то время как коллоидные частицы и растворенные вещества с молярной массой более 1000 г/моль задерживаются.

Транспорт веществ происходит вследствие диффузии через непористую мембрану, которая для достижения достаточных скоростей переноса должна хорошо набухать. Для водных систем применяются гидрофильные мембранны на основе целлофана, поливинилового спирта и т. п.

Чтобы очистить золь от молекулярных и ионных примесей, его помещают в сосуд с полупроницаемыми стенками (или дном) М и опускают в большой сосуд с чистым растворителем. Молекулы и ионы диффундируют в наружный сосуд Б диализатора, коллоидные частицы остаются во внутреннем А. Сменяя воду в наружном сосуде, можно очистить коллоидную систему от примесей. Основным недостатком этого метода является его малая скорость и разбавление исходной системы осмотическим потоком растворителя. Поэтому все усовершенствования диализа шли по линии его ускорения. В настоящее время применяются также электродиализаторы, в которых диффузия ионов заменяется их движением в электрическом поле, происходящим с гораздо большей скоростью.

Диализ широко используется для очистки растворов белков и других ВМС от растворенных солей, для отделения щелочи от гемицеллюлоз после процесса обработки целлюлозы щелочью (мерсеризации) и т. п., электродиализ – для обессоливания воды, молочной сыворотки, обескисливания цитрусовых соков.

Ультрафильтрация является мембранным процессом, проводимым под давлением. По существу, ультрафильтрация является не просто методом очистки золей, а и методом их разделения и концентрирования. С помощью ультрафильтрации можно осуществлять также фракционирование растворов ВМС. Как правило, ультрафильтрацию применяют в том случае, если задерживаемые частицы более чем на порядок превышают размеры молекул растворителя и лежат ниже предела разрешения оптического микроскопа (0,5 мкм).

От обычного фильтрования ультрафильтрация отличается, главным образом, размером пор мембранны: поры мембранны для ультрафильтрации не должны превышать размеров частиц золя. Поэтому перепады давления достигают $1 \cdot 10^3$ кПа и выше. Кроме того, этим методом получают более концентрированный золь, а не осадок, который образуется при обычном фильтровании. Ультрафильтрационные мембранны работают по принципу сита. Движущей силой является градиент давления.

В биохимии часто определяют методом ультрафильтрации размеры белковых частиц, ферментов и т. д. В микробиологии ультрафильтрация получила широкое применение при изучении размеров вирусов и бактериофагов. Для этого фильтруют суспензии вирусов через ряд ультрафильтров и определяют так называемую конечную точку фильтрации. По диаметру пор ультрафильтрации оценивают диаметр частиц (таблица 5).

Таблица 5 – Размеры некоторых вирусов, определенные методом ультрафильтрации.

Вирус	Размер (мкм)
Ящур	10
Псевдобешенство	130
Грипп	80–120
Энцефалит	28
Стоматит пузырчатый	78

Если, в отличие от диализных и ультрафильтрационных мембран, использовать мембранны с более тонкими порами, например, ацетатцеллюлозные ($r \sim 10^{-9}$ м), то можно задержать и ионы. Этот процесс, называемый *гиперфильтрацией* или *обратным осмосом*, широко применяют в настоящее время для очистки природных и технических вод.

Следует также отметить, что существуют мембранны с размером пор от долей микрометров до нескольких микрометров. Это микрофильтрационные мембранны, а процесс мембранныго разделения называется микрофильтрацией. Микрофильтры могут задерживать микроорганизмы.

1.2.3. Новые методы синтеза высокодисперсных систем, аэрогелей, композиционных материалов

Общая характеристика синтеза в нанореакторах: микроэмulsionях, мицеллярных системах (темплатный синтез), высокопористых телах (цеолитах) и др. Получение и применение аэрогелей. Композиционные наноструктурированные материалы.

1.3. Поверхностные явления

1.3.1. Поверхностное натяжение

Причины возникновения поверхностных явлений. Граница раздела фаз, ее силовое поле. Удельная поверхностная энергия как характеристика этого поля; молекулярное давление. Определение поверхностного натяжения. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкостей: химическая природа вещества, температура, кривизна поверхности и др. Межфазное натяжение на границе раздела двух жидкостей; правило Антонова. Методы измерения поверхностного натяжения на легкоподвижных границах фаз.

На межфазной поверхности существует поле нескомпенсированных межмолекулярных сил из-за различия в составе и структуре контактирующих фаз, избыточные значения плотностей термодинамических функций, их «сгущение».

Межфазная поверхность – конечный по толщине слой, в котором свойства и термодинамические функции отличаются от таковых в объеме.

Молекулы, прилегающие к поверхности по энергетическому состоянию отличны от находящихся в объеме. Для внутренних молекул равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена перпендикулярно поверхности внутрь фазы с большим межмолекулярным взаимодействием. Поверхностные молекулы втягиваются в глубь жидкости, и возникает внутреннее давление. Следствием этого является *поверхностное натяжение* (σ) – важная характеристика поверхности. Существует две трактовки поверхностного натяжения – силовая и энергетическая:

Единство энергетического и силового подходов (таблица 6) демонстрирует опыт Дюпре: на проволочной рамке (рисунок 4) образуем мыльную пленку.



Рисунок 4 – Схема опыта Дюпре.

Нижняя сторона рамки – подвижная и, если ничем не нагружена, поднимается вверх из-за стремления пленки сократиться, т. е. на рамку действует сила поверхностного натяжения F_n . Эту силу можно уравновесить грузом весом $P = F_n$. При увеличении веса груза на бесконечно малую величину происходит перемещение подвижной стороны рамки на dh (рисунок 4-Б). Груз при этом совершаает работу против силы F_n :

$$\delta W = -F_n dh.$$

Одновременно из-за увеличения поверхности пленки возрастает поверхностная энергия:

$$dG = \sigma ds = \sigma 2ldh$$

(коэффициент 2 учитывает двусторонность пленки).

$$\text{Так как } \delta W = -dG, \text{ получаем: } \sigma = \frac{F_n}{2l} \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right].$$

Таблица 6 – Трактовки поверхностного натяжения.

Силовой подход	Энергетический подход
<p>Основываясь на законах механики, величину σ рассматривают как следствие внутреннего давления и, в частности, как силу, приложенную к единице длины контура на поверхности раздела, стремящуюся сократить эту поверхность или препятствующую растяжению.</p> <p>Величина σ – мера стремления поверхности к сокращению, следствие</p> $\sigma = \frac{F_n}{l}$ <p>межмолекулярных сил. Отсюда: F_n – сила, приложенная к единице длины контура поверхности раздела фаз, действующая перпендикулярно контуру и тангенциально (вдоль) поверхности.</p>	<p>Если мы осуществляляем увеличение площади поверхности (например, диспергирование), то необходимо вывести молекулы из объема на поверхность s. Надо совершить работу против $p_{\text{вн}}$. Она тем больше, чем больше $p_{\text{вн}}$, и мера этой работы – величина σ.</p> <p>Если осуществлять обратимый процесс увеличения площади поверхности s на величину ds, то полезная работа будет равна:</p> $\delta W' = -\sigma ds.$ <p>В обратимом процессе полезная работа максимальна и равна изменению энергий Гиббса или Гельмгольца, взятых с обратным знаком. Тогда σ можно представить в виде:</p> $\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} \quad \text{и} \quad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, n_i}$ <p>В общем случае σ – частная производная любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности.</p>

Таким образом, величина σ может рассматриваться не только как *удельная поверхностная энергия*, но и как *сила*, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность.

Заметим также, что сила поверхностного натяжения F_n имеет ту же природу, что и показанная ранее равнодействующая сил, приложенных к поверхностным молекулам, но направлена не перпендикулярно поверхности, а вдоль нее (тangенциально к поверхности). Это хорошо видно из модели Дюопре. Именно такое направление силы F_n и означает стремление к уменьшению площади поверхности.

1.3.2. Смачивание и растекание

Явления капиллярности и смачивания. Количественные характеристики смачивания: краевой угол, работа адгезии, теплота смачивания. Закон Юнга. Соотношение между работами когезии и адгезии при смачивании.

Избирательное смачивание как метод характеристики поверхностей твердых тел; лиофильные и лиофобные поверхности. Смачивание реальных твердых поверхностей. Капиллярное давление. Закон Лапласа. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена. Зависимость давления насыщенного пара и растворимости от кривизны поверхности раздела существующих фаз; закон Томсона (Кельвина). Капиллярная конденсация. Роль капиллярных явлений в промышленности и агротехнике.

В соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольными являются процессы, для которых $dG < 0$. Энергию Гиббса поверхности можно выразить как $G = \sigma \cdot S$, тогда

$$dG = \sigma ds + s d\sigma$$

Исходя из этого, все поверхностные явления можно разделить на две большие группы.

Одни процессы приводят к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела фаз: $ds < 0$, $\sigma = \text{const}$.

Это приобретение каплями жидкости сферической формы, укрупнение частиц в процессах коагуляции, коалесценции, изотермическая перегонка.

Другие процессы сопровождаются снижением межфазного натяжения: $d\sigma < 0$, $s = \text{const}$.

Это процессы адгезии, адсорбции, смачивания, растекания.

Адгезия – это слипание двух разнородных твердых тел или жидких поверхностей за счет межмолекулярных сил.

Если две взаимно нерастворимые жидкости либо жидкость и твердое тело, либо, наконец, два твердых тела приведены в тесный контакт, то под действием межмолекулярных сил они прочно прилипают друг к другу, так что для их разделения нужно произвести определенную работу.

Работа адгезии W_a – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м².

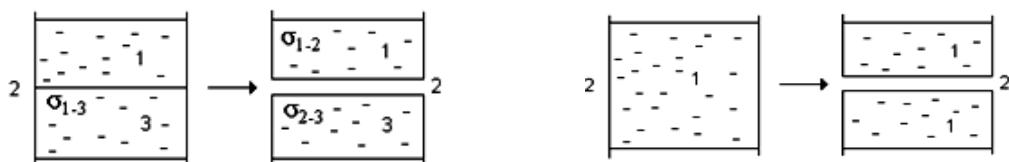


Рисунок 5 – Иллюстрация расчету работы адгезии

Предположим, что две жидкости 1 и 3 на рисунке 5 соприкасаются друг с другом и находятся в среде 2. Мысленно отделим их друг от друга. Тогда образуются две поверхности: жидкости 1 с поверхностным натяжением σ_{1-2} , жидкости 3 с поверхностным натяжением σ_{2-3} , а поверхность раздела с поверхностным натяжением σ_{1-3} исчезнет.

Работа адгезии будет равна:

$$W_a = \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3} - \sigma_{1-3} - \text{уравнение Дюпре.}$$

Работа когезии – работа, необходимая для разрыва однородной объемной конденсированной фазы W_k .

$$W_k = 2\sigma_{1-2},$$

коэффициент 2 означает образование двух новых поверхностей.

Смачивание – разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа ЖТ. Оно может быть контактным (при контакте трех фаз) и иммерсионным (при полном погружении твердого тела в жидкость).

Характеристики процесса смачивания – *интегральная и дифференциальная теплоты смачивания*.

Дифференциальная теплота – это теплота, которая выделяется при нанесении на поверхность при данной степени ее заполнения бесконечно малого количества жидкости. Это характеристика поля поверхностных сил.

Интегральная теплота смачивания – теплота, которая выделяется при нанесении определенного количества жидкости на единицу площади поверхности.

Ребиндер предложил за критерий гидрофильности поверхности взять отношение теплот смачивания поверхности водой и каким-либо углеводородом.

Жидкость при контакте с твердым телом принимает такую форму, при которой по ее контуру устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения, как показано на рисунке 6. Рассмотрим любую точку контура капли. Здесь действуют три силы поверхностного натяжения. Каждая из них направлена тангенциально к соответствующей поверхности и стремится уменьшить эту поверхность. При этом сила $\sigma_{\text{ТГ}}$ стремится, по существу, «растянуть» каплю по поверхности (для уменьшения взаимодействия типа ТГ), а две другие силы стремятся «сжать» каплю. Отсюда – уравнение Юнга для баланса сил:

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta,$$

где используется силовая трактовка σ . Угол θ между твердой поверхностью и касательной к капле в точке контура – это *краевой угол*.

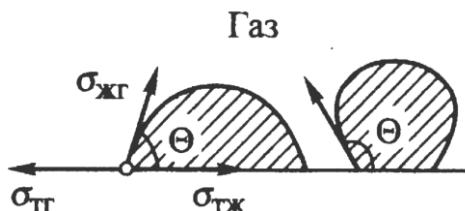


Рисунок 6 – Поведение капли жидкости на твердой поверхности

Случай, когда $\theta = 0^\circ$, т. е. жидкость растекается и покрывает всю поверхность, называется *полным смачиванием*; когда $\theta = 180^\circ$ – *полным несмачиванием*.

Подставив в уравнение Юнга получим:

$$W_a = \frac{W_k}{2} (1 + \cos \theta)$$

Для характеристики процесса растекания вводится понятие работы W_p или коэффициента f растекания:

$$W_p(f) = W_a - W_{\hat{e}}$$

Чтобы улучшить растекание необходимо увеличить W_a или уменьшить W_k .

Бензол Ж₁

Вода Ж₂

Если жидкость контактирует с другой жидкостью (например, бензол с водой, $\sigma_{\text{бензола}} < \sigma_{\text{воды}}$), то вследствие их взаимного насыщения f уменьшается.

Жидкость с меньшим σ растекается по жидкости с большим σ .

$$W_a = \sigma_{\text{Ж}_1\Gamma} + \sigma_{\text{Ж}_2\Gamma} - \sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} \quad \text{и} \quad W_k = 2\sigma_{\text{Ж}_2\Gamma}.$$

Тогда

$$f = W_a - W_k = \sigma_{\text{Ж}_1\Gamma} - \sigma_{\text{Ж}_2\Gamma} - \sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2}.$$

Пусть будет неограниченное растекание, т. е. $f=0$: $\sigma_{\text{Ж}_1\text{Ж}_2} = \sigma_{\text{Ж}_1\Gamma} - \sigma_{\text{Ж}_2\Gamma}$ – это выражение иллюстрирует эмпирическое правило Антонова: *межфазное натяжение на границе двух жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом*.

Явление смачивания можно наблюдать и тогда, когда в качестве третьей фазы вместо воздуха взята вторая жидкость, не смешивающаяся с первой и имеющая большую плотность. Между ними будет происходить конкуренция и нетрудно видеть, что из двух жидкостей смачивать поверхность будет та, значение полярности которой ближе к полярности твердого тела. О жидкости, лучше смачивающей поверхности, говорят, что она обладает большим *избирательным смачиванием* по отношению к данной поверхности.

1.3.3. Адсорбция на различных поверхностях раздела фаз

Адсорбция на жидкой поверхности. Адсорбция как самопроизвольное концентрирование на границе раздела фаз компонентов, понижающих поверхностное натяжение. Адсорбционное уравнение Гиббса. Поверхностно-

активные и поверхностно-инактивные вещества на разных межфазных границах.

Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ) с дифильными молекулами; их классификация по молекулярному строению (анионные, катионные, амфолитные, неионогенные, низко- и высокомолекулярные) и по механизму действия (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества). Представление о гидрофильно-олеофильном балансе молекул ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ. Уравнение Шишковского. Поверхностная активность и ее изменение в гомологических рядах. Работа адсорбции. Теоретическое обоснование правила Дюкло-Траубе. Уравнение Ленгмюра, его связь с уравнениями Гиббса и Шишковского.

Адсорбция газов на твердой поверхности. Понятие о физической адсорбции и хемосорбции. Локализованная адсорбция газов на твердой поверхности по теории Ленгмюра. Потенциальная теория полимолекулярной адсорбции Поляни. Теория БЭТ. Определение удельной поверхности адсорбентов.

Особенности адсорбции молекул и ионов из растворов на твердой поверхности. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Модифицирующее действие ПАВ: гидрофилизация и гидрофобизация поверхностей.

Термодинамическая реакционная способность характеризует способность вещества переходить в новое состояние: вступать в химическую реакцию или переходить в новую фазу.

Термодинамическая реакционная способность характеризуется химическим сродством, которое можно выразить или изменением энергии Гиббса или разностью μ .

Пусть в паре образуются капли, т. е. идет искривление поверхности, обусловленное изменением дисперсности.

Запишем объединенное уравнение 1 и 2-го законов термодинамики для изменения энергии Гиббса, которое обусловлено изменением дисперсности:

$$dG_{\text{дисп}} = -SdT + Vdp$$

Рассмотрим случай, когда $T = \text{const}$, а $V = V_m$, где V_m – молярный объем жидкости. Тогда:

$$dG_{\text{дисп}} = V_m dp = V_m \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{дисп}} = V_m \Delta p$$

$$\Delta G_{\text{дисп}} = \pm V_m \cdot \frac{2\sigma}{r}$$

В общем случае

Пусть происходит переход вещества из конденсированной фазы в газообразную. Примем газ за идеальный. Тогда дополнительное изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности, составляет:

$$\Delta G_{\text{дисп}} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty},$$

где p_r – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью;

p_∞ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_i}{rRT} \quad \text{– уравнение Томсона (Кельвина).}$$

Это уравнение выражает условия равновесия жидкости и пара при наличии между ними искривленной поверхности.

Адсорбция – самопроизвольное перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Для количественной характеристики адсорбции используются две величины:

Удельная (гиббсовская) адсорбция Γ_i :

$$\Gamma_i = \frac{n_i - (n'_i + n''_i)}{s} = \frac{n_i^s}{s},$$

где n_i – количество вещества в реальной системе; n'_i – в фазе I, n''_i – в фазе II идеальной системы, s – площадь межфазной поверхности.

Таким образом, гиббсовская адсорбция – это избыток вещества в межфазном поверхностном слое, приходящийся на единицу площади поверхности по сравнению с количеством вещества в таком же объеме фазы.

$$\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i)V}{s} = (c_i^s - c_i)\delta,$$

где δ – толщина поверхностного слоя, $[\Gamma_i] = [\text{кг}/\text{м}^2]$, $[\text{моль}/\text{кг}]$, $[\text{кг}/\text{кг}]$.

Полная адсорбция a_i :

Полная адсорбция – количество вещества в поверхностном слое толщиной δ на единицу поверхности или массы адсорбента: $a_i = c_i^s \delta$.

Между Γ_i и a_i существует взаимосвязь: $a_i = \Gamma_i + c_i \delta$.

a_i всегда больше 0

Γ_i может быть больше и меньше 0

Уравнения, характеризующие процесс адсорбции

Уравнение Гиббса

Рассмотрим вывод уравнения Гиббса, предложенный Ребиндером

Если деформировать поверхность раздела фаз двухкомпонентной системы, то затраченная работа складывается из работы по созданию новой поверхности и работы по распределению компонентов между поверхностным слоем и объемами фаз:

$$\psi = \sigma + \sum \mu_i \Gamma_i$$

Поверхность разрыва должна быть эквипотенциальна по одному из компонентов, например, по растворителю ($\Gamma_1 = 0$). Тогда, отбросив индекс 2, относящийся к растворенному веществу, имеем:

$$\psi = \sigma + \mu \Gamma$$

Продифференцируем по μ :

$$\frac{d\Psi}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma$$

Запишем левую часть полученного уравнения в виде:

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\psi}{d\Gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{d\mu}$$

$$\frac{d\psi}{\psi}$$

Величина $d\Gamma$, как производная энергии по количеству вещества, соответствует химическому потенциалу и выражает изменение поверхностной энергии с увеличением адсорбции растворенного вещества.

$$\mu \frac{d\Gamma}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma$$

↓

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} - men$$

термодинамическое уравнение адсорбции Гиббса.

Это уравнение характеризует равновесие между объемными фазами и поверхностным слоем при постоянных температуре и объеме.

В состоянии равновесия между объемными фазами и поверхностным слоем:

$$d\psi = d\sigma + \Gamma d\mu = 0$$

Можно несколько условно сказать, что минимуму свободной энергии системы на единицу площади поверхности (при заданной величине

адсорбции Γ) соответствует равновесие между «механическими» и «химическими» силами, то есть между стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии за счет концентрирования в поверхностном слое некоторых веществ и невыгодностью такого концентрирования из-за возрастания их химического потенциала.

Процессы адсорбции в коллоидных системах идут в сторону самопроизвольного увеличения градиента концентрации веществ на межфазной поверхности. Такие системы в процессе диспергирования способны совершать полезную работу за счет градиента химического потенциала.

Для достаточно разбавленных растворов:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c$$

$$d\mu = RT \frac{dc}{c}$$



$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{— уравнение Гиббса для разбавленных растворов.}$$

Уравнение Гиббса было проверено экспериментально на веществах, для которых $\Gamma > 0$ и $\Gamma < 0$.

Вещества, для которых $\Gamma > 0$, снижают σ $\left(\frac{d\sigma}{dc} < 0\right)$ — это ПАВ, поверхностно-активные вещества;

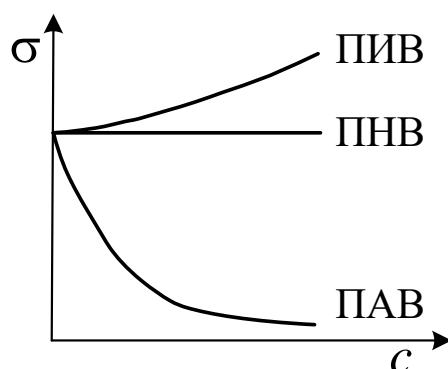


Рисунок 7 – Изотермы поверхностного натяжения ПАВ, ПИВ и ПНВ.

Вещества, для которых $\Gamma < 0$, повышают σ , но незначительно — это ПИВ, поверхностно-инактивные вещества;

вещества, которые не влияют на σ — поверхностно-нейтральные вещества (ПНВ).

Как правило, ПАВ являются дифильными, т. е. их молекулы обладают полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частями:  . В случае органических молекул неполярные части обычно имеют углеводородную структуру, а полярные части содержат электрофильные атомы (O, N, S, P и т. д.).

Если такие дифильные вещества находятся в воде, то термодинамически выгодно, чтобы они концентрировались на поверхности раздела фаз и имели при этом определенную ориентацию: углеводородные хвосты должны быть обращены к неполярной фазе (например, к воздуху), а полярные головки – к полярной (водной) фазе (таблица 7).

Таблица 7 – Классификация ПАВ по Ребиндеру.

I. Истинно растворимые в воде, не образующие мицеллярных структур. Такие ПАВ поверхностно активны на границе вода–воздух, проявляют слабое смачивающее и пенообразующее действие	II. Мицеллообразующие ПАВ. Такие ПАВ используются в качестве моющих средств, смачивателей, флотореагентов, эмульгаторов и т. д.
--	---

Поверхностно-активными являются такие исключительно важные биологические вещества, как фосфолипиды. Для важнейших фосфолипидов характерно наличие гидрофильного фрагмента, содержащего одновременно положительный и отрицательный заряды (цвиттер-ион) в сочетании с большими гидрофобными фрагментами. Важнейшим представителем фосфолипидов является лецитин. Лецитин и другие фосфолипиды в водной фазе образуют двойной слой (бислой) из обращенных наружу фосфорилхолиновых или других аналогично построенных фрагментов и направленных друг к другу гидрофобных областей (остатков жирных кислот). Такой слой получил название фосфолипидной мембранны (рисунок 8). В реальных биологических мембранах в него включены также молекулы белка. Фосфолипидные мембранны являются важнейшим структурным элементом живой материи – они отделяют содержимое клетки от окружающей водной среды, ядро от цитоплазмы, создают многочисленные внутриклеточные перегородки.



Рисунок 8 – Строение фосфолипидной мембранны

- 1 – гидрофобная область;
- 2 – гидрофильтные цвиттер-ионные фрагменты;
- 3 – дипольные молекулы растворителя.

Что же касается ПИВ, то обычно это низкомолекулярные электролиты. Введение в водный раствор ионов лишь усиливает полярность среды, т. е. увеличивает разность полярностей и, как следствие, σ на границе с менее полярной средой.

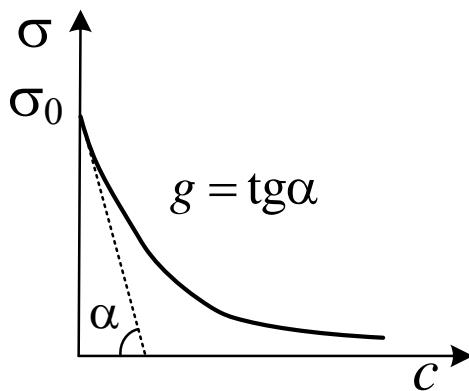


Рисунок 9 – Графическое определение поверхностной активности

Способность вещества влиять на σ характеризуется величиной *поверхностной активности*:

$$g = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right)_{P,T},$$

Поверхностная активность определяется графически по изотермам поверхностного натяжения, как показано на рисунке 9.

Для характеристики процесса адсорбции вводится понятие работы адсорбции – это работа, которую совершает система при обратимом изотермическом переносе вещества из объема фазы на межфазную поверхность. По Ребиндери:

$$W_{\text{адс}} = W_0 + n \cdot \Delta W,$$

где W_0 – работа по переносу полярной части; ΔW – работа по переносу одной CH_2 -группы; n – число групп.

Ленгмюр предложил

$$W_{\text{адс}} = RT \ln \frac{a}{c_v \cdot \delta},$$

где c_v – равновесная концентрация в объеме.

Если адсорбция происходит в стандартных условиях,

$$\text{то } W_{\text{адс}} = -\Delta G, W = -\Delta G = \mu_0^v - \mu_0^s.$$

Процесс адсорбции – самопроизвольное выравнивание химических потенциалов компонента в объеме и поверхностном слое. Тогда:

$$\mu_0^v + RT \ln c_v = \mu_0^s + RT \ln c_s,$$

$$\mu_0^v - \mu_0^s = RT \ln \frac{c_s}{c_v} = RT \ln \frac{a}{c_v \cdot \delta},$$

т. е. работа адсорбции зависит от концентрации компонента в объеме:

$$\frac{c_s}{c_v} = \hat{a} \left(\frac{\mu_0^v - \mu_0^s}{RT} \right) = \hat{e} = \text{const}$$

$$\frac{c_s}{c_v} = \kappa$$

κ – константа распределения компонента между поверхностным слоем и объемом.

$c_s = c_v \cdot \kappa$ – аналог уравнения Генри.

Если $c_s \gg c_v$, то $a \approx \Gamma$, тогда:

$$a = c_v \cdot \kappa_\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Разделим переменные:

$$-d\sigma = -\kappa_\Gamma RT dc$$

и проинтегрируем в определенных пределах:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\kappa_\Gamma RT \int_0^c dc$$

$\sigma = \sigma_0 - \kappa_\Gamma RT dc$ – зависимость σ от c в области очень разбавленных растворов. То есть для области низких концентраций, в которых соблюдается закон Генри, σ прямолинейно зависит от концентрации c :

$$\kappa_\Gamma RT = \operatorname{tg} \alpha, \quad \kappa_\Gamma RT = -\frac{d\sigma}{dc} \quad \rightarrow \quad g = \kappa_\Gamma RT.$$

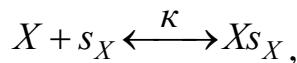
Уравнение Ленгмюра

В области высоких концентраций закон Генри не соблюдается, но можно использовать *уравнение Ленгмюра*:

$$a = a_{\infty} \frac{\kappa c}{1 + \kappa c},$$

где a_{∞} – предельная адсорбция, адсорбция при предельном заполнении поверхности монослоем.

В основе вывода данного уравнения – описание адсорбции формальным химическим уравнением:



где X – молекула ПАВ в объемной фазе; s_X – свободный участок поверхности; Xs_X – «комплекс» молекулы с соответствующим участком поверхности.

Уравнение описывает динамическое равновесие, устанавливающееся между поверхностным слоем и объемной фазой в отношении растворенного вещества.

Данное равновесие характеризуется константой адсорбции:

$$\kappa = \frac{[Xs_X]}{[X] \cdot [s_X]}.$$

Величина же адсорбции, очевидно, равна

$$a = a_{\infty} Y,$$

где Y – степень насыщения поверхности веществом X (доля участков s_X , занятых веществом). Имеем:

$$Y = \frac{[Xs_X]}{[s_X]_o} = \frac{[Xs_X]}{[Xs_X] + [s_X]} = \frac{[Xs_X]}{[Xs_X] + \frac{[Xs_X]}{\kappa[X]}} = \frac{\kappa[X]}{\kappa[X] + 1}.$$

Чтобы перейти к уравнению Ленгмюра, надо заменить $[X]$ на c (общую концентрацию ПАВ в растворе):

$$a = a_{\infty} \frac{\kappa c}{1 + \kappa c}$$

Ленгмюр ввел принцип независимости поверхностного действия, согласно которому в гомологических рядах различных ПАВ (спиртов, аминов, кислот и др.) предельное значение адсорбции для всех членов одинаково, т. е. не зависят от длины углеводородного радикала. При предельном заполнении

поверхностного слоя возможен только один вариант расположения молекул – частокол Ленгмюра.

Количество молекул зависит не от длины хвоста, а только от площади поперечного сечения молекулы. Нетрудно видеть: если $c = \frac{1}{\kappa}$, то $a = a_\infty/2$.

Оба параметра a_∞ и κ можно найти, если экспериментально определить значение a при разных концентрациях ПАВ и для графического представления данных воспользоваться линейной формой уравнения Ленгмюра.

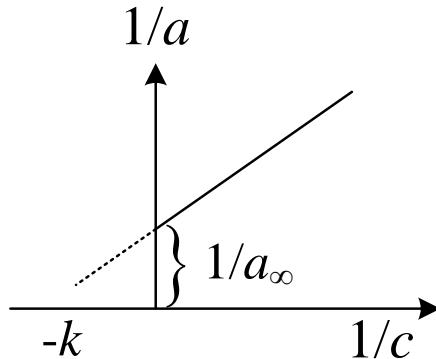


Рисунок 10 – Графическое определение констант уравнения Ленгмюра

Преобразуем уравнение Ленгмюра к такому виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{\kappa c + 1}{a_\infty \kappa c} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty \kappa c}.$$

Получается линейная зависимость $1/a$ от $1/c$. график этой зависимости пересекается с осью ординат – в точке $1/a_\infty$, а с осью абсцисс – в точке $1/\tilde{n} = -\hat{e}$. Таким образом, необходимо по экспериментальным точкам построить график зависимости $1/a$ от $1/c$ и найти точки его пересечения с осями координат (рисунок 10).

Уравнение Шишкинского

Приравняем выражения для ленгмюровской и гиббсовской адсорбций, что вполне справедливо для разбавленных растворов:

$$a_\infty \frac{\kappa c}{1 + \kappa c} = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -a_\infty \frac{RT\kappa}{1 + \kappa c} dc = -a_\infty \frac{RTd(1 + \kappa c)}{1 + \kappa c} = -a_\infty \int_0^c \frac{RTd(1 + \kappa c)}{1 + \kappa c},$$

$\sigma = \sigma_0 - a_\infty \cdot RT \ln(1 + \kappa c)$ – это уравнение является теоретическим аналогом эмпирического уравнения Шишкинского, которое было им получено

при исследовании зависимости поверхностного натяжения водных растворов одноосновных карбоновых кислот от их концентрации:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + \nu c),$$

где $a_\infty RT = a$ – константа, одинаковая для всех членов одного гомологического ряда и мало изменяющаяся для различных рядов с неразветвленными цепями, ν – константа адсорбционного равновесия, индивидуальная для каждого ПАВ.

Согласно уравнению Шицковского, с ростом $c_{\text{ПАВ}}$ σ убывает по логарифмическому закону. При умеренных концентрациях это справедливо. Но для больших концентраций получаем неверный результат: при $c \rightarrow \infty$ σ стремится к отрицательным значениям, чего, конечно, не может быть. В этом – недостаток данного уравнения. Однако если перейти к поверхностной активности, указанный недостаток становится не столь заметным:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = a_\infty RT \frac{\kappa}{\kappa c + 1} \xrightarrow{c \rightarrow 0} a_\infty RT \kappa, \text{ т.е. } g = ab$$

и

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} = a_\infty RT \frac{\kappa}{\kappa c + 1} \xrightarrow{c \rightarrow \infty} 0.$$

С точки зрения термодинамики адсорбция – процесс самопроизвольного выравнивания химических потенциалов компонента в объеме фазы и на межфазной поверхности.

Для твердых адсорбентов адсорбцию удобно рассматривать как взаимодействие адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. В зависимости от типа взаимодействий различают *физическую* и *химическую* адсорбцию (хемосорбцию), как видно из таблицы 8.

Таблица 8 – Сравнительная характеристика физической адсорбции и хемосорбции.

Признак отличия	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Природа действующих сил	Ван-дер-ваальсовы	Химические
Тепловой эффект, кДж/моль	4–40	> 40
Обратимость	Обратима	Необратима
Способность молекул адсорбата к перемещению	Локализованная, нелокализованная	Локализованная

Пример химической адсорбции – образование оксидной пленки на поверхности твердых тел.

Основные теории, описывающие адсорбцию газов и паров на твердой поверхности

1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Ее основные положения:

-адсорбция локализована;

-адсорбционные центры энергетически эквивалентны;

-адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, и каждый активный центр может взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата;

-поверхность адсорбента ограничена, и по мере увеличения концентрации адсорбата происходит адсорбционное насыщение поверхности;

-адсорбированные молекулы только определенное время удерживаются на поверхности адсорбента, они могут покинуть поверхность и их место займут другие;

-адсорбция носит квазихимический характер. Квазихимические силы (*квази* – «как бы», «почти») – это силы, имеющие когезионную природу, которые реализуются, например, в процессах испарения, конденсации, т. е. силы межмолекулярного взаимодействия.

Примем, что при адсорбции происходит реакция между распределаемым компонентом B и адсорбционными центрами поверхности \bar{A} :



Введем следующие параметры:

θ_a – доля поверхности, покрытая адсорбированными молекулами;

v – число молекул на 1 м^2 адсорбционного слоя при максимально плотной упаковке;

$1 - \theta_a$ – доля свободной (незанятой) поверхности;

κ_a – константа скорости адсорбции; $\kappa_{\text{дес}}$ – константа скорости десорбции.

Скорость адсорбции пропорциональна числу ударов молекул адсорбата о незанятую поверхность адсорбента:

$$v_a = \kappa_a (1 - \theta_a) p, \quad \text{где } p \text{ – давление.}$$

Скорость процесса десорбции $v_{\text{дес}}$ пропорциональна числу молекул, приходящихся на единицу площади поверхности в адсорбционном слое:

$$v_{\text{дес}} = \kappa_{\text{дес}} \theta_a v.$$

В состоянии равновесия $v_{\text{дес}} = v_a$, тогда $\kappa_a (1 - \theta_a) p = \kappa_{\text{дес}} \theta_a v$.

Выразим θ_a :

$$\theta_a = \frac{\kappa_a p}{\kappa_{\text{дес}} v + \kappa_a p} = \left[\begin{array}{l} \text{разделим числитель} \\ \text{и знаменатель на } \kappa_{\text{дес}} v \end{array} \right] = \frac{\frac{\kappa_a}{\kappa_{\text{дес}} v} p}{1 + \frac{\kappa_a}{\kappa_{\text{дес}} v} p}.$$

$$\text{Примем } \frac{\kappa_a}{\kappa_{\text{дес}} v} = \kappa. \quad \text{Тогда } \theta_a = \frac{\kappa p}{1 + \kappa p}.$$

Выразим величину адсорбции a :

$$a = \frac{\theta_a v}{N_A}.$$

$$\text{Тогда } a = \frac{v}{N_A} \cdot \frac{\kappa p}{1 + \kappa p} = a_\infty \frac{\kappa p}{1 + \kappa p} \quad \text{— уравнение Ленгмюра.}$$

Оно было получено для газов, но работает и для растворов.

Уравнение Ленгмюра было выведено для эквипотенциальной поверхности, но в реальности активные центры распределяются по энергии экспоненциально или линейно.

Образование мономолекулярных слоев достигается при хемосорбции и физической адсорбции при $T > T_{\text{кр}}$ и при небольшом давлении газа, т. е. когда не происходит конденсации газа на поверхности адсорбента. При адсорбции в условиях $T < T_{\text{кр}}$ имеет место конденсация, и мономолекулярный слой не компенсирует поверхностную энергию \rightarrow образуется несколько адсорбционных слоев (*полимолекулярная адсорбция*).

Полимолекулярная адсорбция реализуется в двух случаях: Адсорбционные силы действуют на расстоянии, значительно большем, чем размер молекул адсорбата; на поверхности адсорбента есть активные центры, но каждая адсорбированная молекула может стать новым активным центром

Для первого случая была предложена *потенциальная теория адсорбции Поляни*, которая дает термодинамическое описание процесса адсорбции.

Теория Поляни

Основные постулаты:

-все адсорбированное вещество находится в конденсированном состоянии;

-адсорбат у поверхности адсорбента образует адсорбционный объем V .

$$V = a \cdot V_m,$$

где V_m — молярный объем адсорбата в конденсированном состоянии.

У поверхности действует поле адсорбционных сил, интенсивность которых уменьшается с расстоянием. Для характеристики интенсивности поля введен адсорбционный потенциал ε .

Физический смысл ε – это изотермическая работа по переносу 1 моль пара адсорбата из достаточно удаленного от поверхности объема в адсорбционный объем или это изотермическая работа по сжатию адсорбата от давления p до давления насыщения p_s :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p},$$

где p_s – давление насыщенного пара адсорбата в отсутствие адсорбента;

p – равновесное давление, т. е. давление пара адсорбата в присутствии адсорбента.

Каждой точке изотермы адсорбции соответствуют определенные значения a и p/p_s , которые позволяют получить значения V и ε , т. е. найти зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбата на адсорбенте и построить *потенциальную кривую адсорбции*, отображенную на рисунке 11.

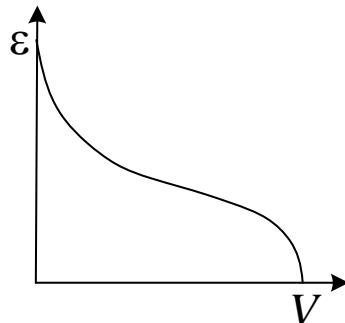


Рисунок 11 – Типичный вид характеристической кривой сорбента

$\varepsilon = f(V)$ – потенциальная характеристическая кривая данного адсорбента

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_V = 0, \text{ т. е. адсорбционный потенциал от температуры не зависит.}$$

Для данного адсорбента и адсорбата, зная изотерму адсорбции при данной температуре T_1 , можно рассчитать величины a и p и построить изотерму для другой температуры T_2 :

$$V = V_{m_1} a_1 = V_{m_2} a_2.$$

Рассчитаем a_2 и p_2 для другой температуры:

$$a_2 = \frac{V_{m_1} a_1}{V_{m_2}};$$

$$RT_1 \ln p_{s_1} / p_1 = RT_2 \ln p_{s_2} / p_2;$$

$$p_2 = p_{s_2} \left(\frac{p_1}{p_{s_1}} \right)^{T_1/T_2}.$$

Важная особенность потенциальных кривых была обнаружена Дубининым. Она заключается в том, что характеристические кривые для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов при всех значениях объемов адсорбата в поверхностном слое находятся в постоянном отношении β :

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V,$$

где β – коэффициент аффинности, ε – адсорбционный потенциал для одного адсорбата, ε_0 – для другого.

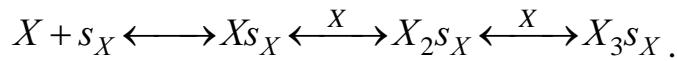
Для данного адсорбента, имея β и зная изотерму адсорбции, можно построить изотерму любого другого адсорбата на данном адсорбенте.

Но! Эта теория не дает уравнения изотермы адсорбции, только термодинамическое описание.

Для описания второго случая полимолекулярной адсорбции используют теорию БЭТ (теория Брунауэра, Эммета и Теллера).

Теория БЭТ

Согласно этой теории каждый адсорбционный центр s_x связывает несколько молекул адсорбента X , образуя цепочки:



Уравнение, описывающее адсорбцию, выглядит следующим образом:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty c} + \frac{c-1}{a_\infty c} \cdot \left(\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} \right),$$

$$c = \frac{K_p}{K_L},$$

где K_p – константа адсорбции; K_L – константа конденсации.

Для нахождения констант этого уравнения на основании экспериментальных данных строят график как показано на рисунке 12.

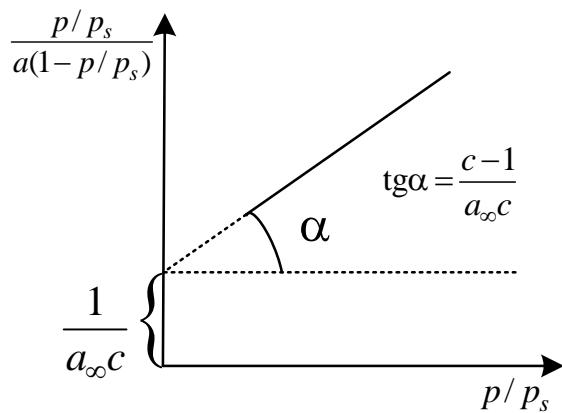


Рисунок 12 – Графическое определение констант уравнения БЭТ.

Но! Это уравнение работает только в интервале $0,05 < p/p_s < 0,3$, в котором предполагается отсутствие взаимодействия между цепочками адсорбированных молекул.

При $p/p_s > 0,3$ – большая степень заполнения, возникают боковые взаимодействия между молекулами.

При $p/p_s < 0,05$ – малая степень заполнения, на величину адсорбции сильно влияют энергетические неоднородности поверхности.

Теория имеет практическое значение, так как можно определить удельную поверхность адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} s_0 N_A,$$

где s_0 – площадь, занимаемая молекулой адсорбата.

Величина a_{∞} зависит от энергетической равноценности поверхности и наличия пор. Классификация сорбентов приведена в таблице 9.

Для характеристики пористого адсорбента используется понятие «пористость» Π :

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{адсорбента}}}.$$

Таблица 9 – Классификация адсорбентов по размерам пор.

Размер пор, нм	> 100–200	1,5–100	0,5–1,5
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	0,5–2	10–500	500–1000
	Макропористые адсорбенты	Мезопористые адсорбенты	Микропористые адсорбенты

Пористость не только резко повышает удельную поверхность, но и влияет на механизм адсорбции. Схематическое изображение структуры пористого адсорбента (рисунок 13):

- 1 – макропоры;
- 2 – мезопоры;
- 3 – капиллярные мезопоры;
- 4 – микропоры.

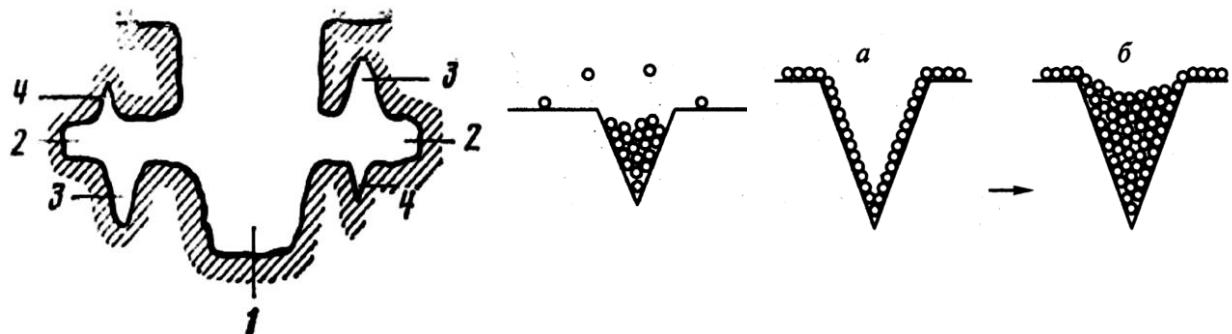


Рисунок 13 – Схема поровой структуры сорбентов

Макропоры и мезопоры (размером до 2 нм) не изменяют характер и механизм адсорбции. Для них, как и для непористых адсорбентов, наблюдается мономолекулярная или полимолекулярная адсорбция, физическая адсорбция и хемосорбция.

В мезопорах, размер которых составляет менее 2 нм, имеет место *капиллярная конденсация*. Сначала (рисунок 13-*a*) в этих порах, которые называются капиллярными, может образовываться монослой или полислой адсорбата. Затем происходит конденсация паров (рисунок 13-*б*) при давлении p меньшем, чем давление насыщенного пара p_s над плоской поверхностью, т. е. $p < p_s$. В результате конденсации образуется жидкость, которая затем заполняет поры капиллярных размеров. Если стенки пор смачиваются жидкостью, то мениск будет вогнутым, каким он показан на рисунке 13-*б*.

В *микропорах* происходит объемное заполнение. Молекулы, подобно камням в узком ущелье, падают в эти поры и под действием адсорбционных сил задерживаются там.

В зависимости от вида адсорбируемых частиц различают *молекулярную* и *ионную* адсорбции.

Вот несколько закономерностей, сформулированных Ребиндером:

1) В системе полярный адсорбент – неполярный растворитель амфи菲尔ные молекулы ориентируются полярной головкой к поверхности адсорбента, а неполярным хвостом – к растворителю. В системе неполярный адсорбент–полярный растворитель ориентация, очевидно, обратная, что отражает рисунок 14.

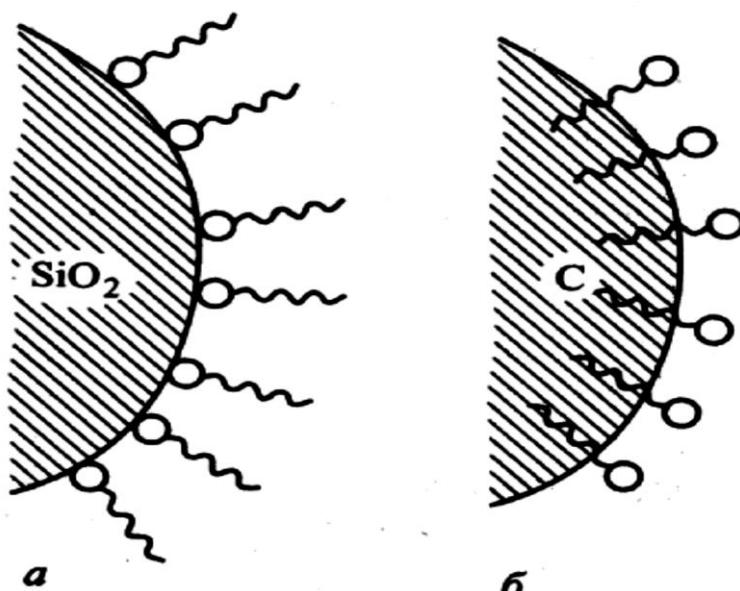


Рисунок 14 – Адсорбция бензойной кислоты: а – на кремнеземе; б – на угле.

2) На полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей, на неполярных же адсорбентах – неполярные вещества из полярных растворителей.

3) Чем лучше в данном растворителе растворяется адсорбат, тем он хуже адсорбируется, и наоборот: чем хуже он растворяется – тем лучше адсорбируется.

4) Если происходит адсорбция из разбавленных растворов, то в гомологических рядах она увеличивается с ростом молекулярной массы адсорбата.

5) Правило Дюкло – Траубе соблюдается только до определенной длины молекулы, а далее адсорбция может уменьшаться.

6) Как правило, с увеличением температуры адсорбция уменьшается за исключением того случая, когда вещество плохо растворяется (с увеличением температуры увеличится растворимость а следовательно, и адсорбция).

7) Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей и тем интенсивнее, чем больше разность полярностей – *правило уравнивания полярностей Ребиндера*.

Полярность адсорбата должна быть промежуточной между полярностью среды и адсорбента:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B,$$

где ε_A , ε_C , ε_B – соответственно диэлектрическая проницаемость адсорбента, адсорбата, растворителя.

1.3.4. Двухмерное состояние вещества

Двухмерное состояние вещества в адсорбционном слое. Слои малорастворимых ПАВ на поверхности воды. Весы Ленгмюра. Двухмерное (поверхностное) давление. Уравнение двухмерного состояния вещества. Изотерма двухмерного давления. Основные типы поверхностных пленок нерастворимых ПАВ. Пленки Ленгмюра-Блоджетт как модели организованных структур.

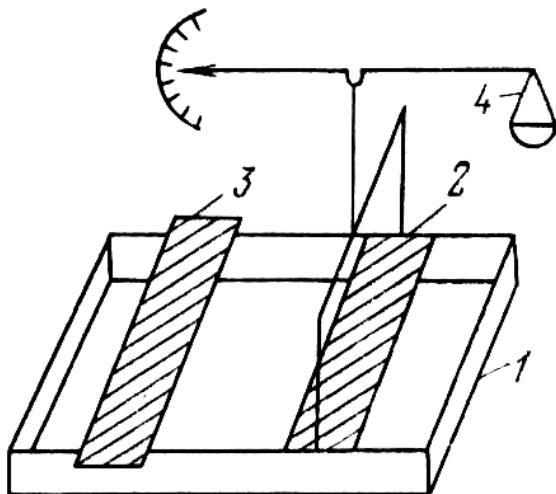


Рисунок 15 – Схема весов Ленгмюра-Адама

Исследования Релея и Поккельс в конце XIX века показали, что когда нерастворимое ПАВ наносят на поверхность воды, оно растекается по ней и образует поверхностный слой толщиной в одну молекулу, называемый *монослоем*. Гашение волн соответствует достижению минимального значения поверхностного натяжения. Монослой может образоваться и в результате адсорбции молекул ПАВ из раствора.

Позднее Лэнгмюр и Адам для исследования поверхностных монослоев сконструировали весы, которые используют до настоящего времени в различных вариантах (рисунок 15).

Принцип действия данного устройства заключается в следующем. В кювету 1 наливают до краев жидкость и на ее поверхность между неподвижной 2 и подвижной 3 планками наносят вещество, образующее монослой. В процессе теплового движения молекулы вещества ударяются о планку и создают давление, которое можно уравновесить и измерить с помощью разновесов в чашечке 4:

$$\pi = \frac{f}{l}, \text{ где } l - \text{ширина барьера.}$$

Передвигая планку 3, можно изменять площадь s_m , приходящуюся на молекулу ПАВ в монослое, и тем самым изменять двухмерное давление пленки. Типичное значение π – 10 мН/м. По результатам эксперимента строится

изотерма поверхностного давления, которая позволяет определить размеры молекул ПАВ (рисунок 16):

$$S_m = \frac{1}{\Gamma}$$

1) $S_m = \frac{1}{\Gamma}$ – площадь, занимаемая одним моль ПАВ при данной степени заполнения поверхности;

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty}$$

2) $S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty}$ – площадь, занимаемая 1 моль ПАВ при предельном заполнении поверхности;

$$s_m = \frac{1}{\Gamma N_A}$$

3) $s_m = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$ – площадь, занимаемая 1 молекулой ПАВ при данной степени заполнения поверхности;

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$$

4) $s_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$ – площадь, занимаемая 1 молекулой ПАВ при предельной степени заполнения.

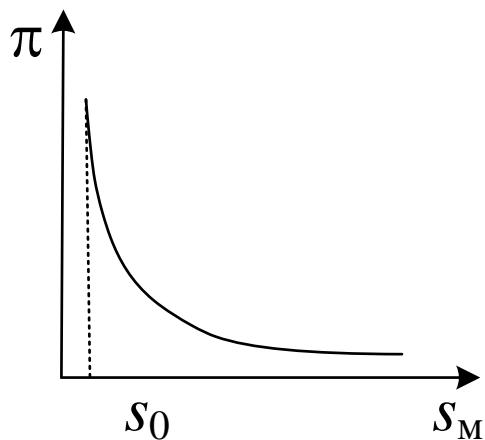


Рисунок 16 – Типичный вид изотермы поверхностного давления

Мономолекулярные слои, образованные нерастворимым в жидкой фазе веществом, называются *слоями Ленгмюра*, а аналогичные слои, которые могут образовываться растворимыми веществами при их адсорбции из раствора на поверхность – *слоями Гиббса*.

Если концентрация растворимого ПАВ небольшая, можно записать **уравнение Шишковского**:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + \varepsilon \cdot c)$$

Разложим его в ряд и ограничимся одним членом ряда:

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot \varepsilon \cdot c,$$

$$\text{где } a = a_\infty RT, \varepsilon = \kappa.$$

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot \epsilon \cdot c = a - RTkc = Kc,$$

где $K = a_\infty RTk$.

Продифференцируем полученное выражение:

$$-d\sigma = Kdc \Rightarrow -\frac{d\sigma}{dc} = K. \quad (*)$$

Запишем уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc} \right), \quad \text{из которого} \quad -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma RT}{c}. \quad (**)$$

Сравнивая (*) и (**), получим:

$$K = \frac{\Gamma RT}{c}.$$

$$\Gamma RT = Kc, \quad \sigma_0 - \sigma = Kc$$

$$\sigma_0 - \sigma = \Gamma RT.$$

Выражение $\sigma_0 - \sigma$ формально обозначим как π и будем понимать как давление в поверхностном слое (*двухмерное или поверхностное давление*). Тогда $\pi = \Gamma RT$ – аналог уравнения Вант-Гоффа для осмотического давления идеальных растворов: $\pi = cRT$.

$$\Gamma = \frac{1}{S_m}$$

Зная, что S_m – площадь, занимаемая одним моль при данной степени заполнения монослоя, получим: $\pi = \frac{1}{S_m} RT$, т. е.

$\pi S_m = RT$ – **уравнение состояния поверхностного слоя в разбавленном растворе** (аналог уравнения состояния идеального газа: $pV = RT$). Это уравнение для идеального состояния. А для реальных условий Фольмер предложил поправку на собственный объем молекулы и площадь, занимаемую ею:

$$\pi(S_m - S_0) \cdot N_A = RT \quad \text{или} \quad \pi(S_m - S_0) = k_B T \quad (k_B = R/N_A) \Rightarrow$$

$$\pi S_m = k_B T + \pi S_0. \quad (***)$$

Получается, что один и тот же закон описывает три субстанции:

-поверхностный слой: $\pi S_m = RT$

-идеальный газ: $pV = RT$

-идеальный раствор: $\pi = cRT$.

Это позволяет моделировать поверхностный слой, представляя его:



как *идеальный газ*

(в этом случае π – аналог трехмерного давления)



как *идеальный раствор*

(в этом случае π – аналог осмотического давления)

¶ Так как растворимость не входит в уравнение в явном виде, оно справедливо и для поверхностных слоев нерастворимых ПАВ. Эти слои называют поверхностными пленками.

Часто изотерму поверхностного давления строят в координатах $\pi S_m - \pi$:

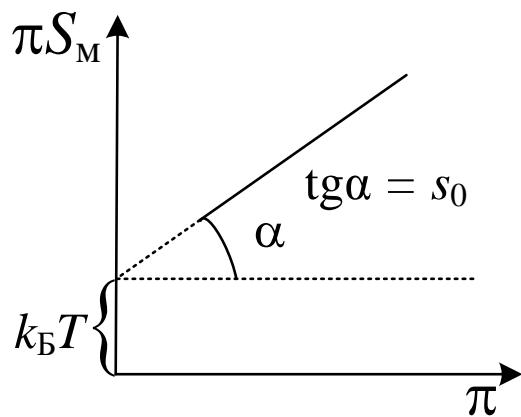


Рисунок 17 – Изотерма поверхностного давления в координатах $\pi S_m - \pi$

Если неизвестна молекулярная масса ПАВ, то надо преобразовать

полученное выражение, помножив каждый член которого на $\frac{m}{M} \cdot N_A$.

Получим: $\pi S_m \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A - \pi s_0 \frac{m}{M} \cdot N_A = k_B T \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A$,

где $S_m \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A = S$ – макроплощадь, занятая пленкой.

Далее $k_B T \cdot \frac{m}{M} \cdot N_A$ обозначим как σ и построим график в координатах $\pi S - \pi$.

$$\operatorname{tg} \alpha = s_0 \frac{m}{M} \cdot N_A$$

Так находят молекулярную массу белков.

Чтобы образовалась поверхностная пленка:

-Вещество должно хорошо растекаться по поверхности воды

$$f_p = (W_a - W_k) > 0,$$

где f_p – коэффициент растекания.

-Вещество должно содержать достаточно полярную группу.

Поверхностные пленки образуют вещества липидного происхождения, стерины, белки, липиды, синтетические полимеры (поливинилацетат и др.).

Какие последствия имеет образование монослоя ПАВ на границе раздела вода – воздух?

- изменяется поверхностное натяжение;
- изменяется поверхностная вязкость;
- изменяется потенциал поверхности;
- изменяются оптические свойства поверхностного слоя.

Таким образом, поверхностные слои, как и объемные конденсированные фазы, обладают определенными механическими, электрическими и оптическими свойствами.

Адамсон предложил различать 4 вида пленок:

1. G-пленки (gaseous)

Они характеризуются очень малым количеством молекул на большой площади и, следовательно, слабым взаимодействием между молекулами, которые движутся независимо (подобно молекулам в газе). Образование пленок этого типа характерно для веществ, у которых углеводородная часть содержит 12–22 атомов углерода. Они существуют при низких давлениях и высоких температурах. Такие пленки аналогичны поверхностным слоям, которые образуют растворимые ПАВ при очень низкой их концентрации.

2. LE-пленки (Liquid-expended – жидкко-растянутые) или L_2 -пленки

Они занимают промежуточное положение между газообразными и истинно жидкими пленками. Для них $s_m \gg s_0$. У таких пленок существуют области конденсированного состояния, хотя толщина их меньше длины углеводородной (УВ) части молекулы ПАВ. Это возможно при таком расположении молекул, когда между углеводородными частями реализуется притяжение, а между полярными группами – умеренное отталкивание. Такие пленки образуют жирные кислоты с небольшой длиной УВ цепи и вещества с разветвленными цепями.

3. *LC*-пленки (*Liquid-condensed* – жидкие) или *L₁*-пленки

Они характеризуются малой сжимаемостью, наличием конденсированного состояния – участков «частокола» Ленгмюра и образуются из *LE*-пленок при повышении давления. Их толщина равна длине углеводородной цепи молекулы ПАВ.

(2) и (3) соответствуют жидкому состоянию, но *LE* – изотропное состояние, а *LC* – анизотропное.

4. *S*-пленки (*solid* – твердые)

Их сжимаемость еще ниже, чем у *LC* и почти вся поверхность заполнена молекулами ПАВ в виде частокола Ленгмюра.

Пленки (3) и (4) различаются по реологическим свойствам. Для выявления этого различия проводится следующий тест: поверхностная пленка посыпается тальком и под углом подается струя воздуха. В случае *L₁*-пленки начинается течение поверхностного слоя, в случае же *S*-пленки – наблюдается «наползание» фрагментов слоя друг на друга подобно движению льдин во время ледохода.

1.4. Свойства и устойчивость дисперсных систем

1.4.1. Молекулярно-кинетические свойства

Универсальность молекулярно-кинетических свойств растворов и дисперсных систем. Теория броуновского движения по Эйнштейну-Смолуховскому, экспериментальная проверка теории Перреном, Сведбергом. Диффузия в коллоидных системах. Уравнение Эйнштейна. Осмотическое давление. Обратный осмос. Осмотические свойства дисперсных систем и мембранные равновесия, их роль в биологических процессах.

Седиментация в дисперсных системах: в гравитационном и центробежном полях. Устройство ультрацентрифуги. Седиментационный анализ суспензий. Уравнение Сведберга-Одена.

Седиментационно-диффузионное равновесие коллоидных частиц. Экспериментальное определение числа Авогадро.

Научно-философское значение исследований молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем.

Диффузией (от лат. *diffusio* – распространение) называют самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического *движения*.

Процесс диффузии необратим. Схематически он представлен на рисунке 18. В нижней части коллоидной системы концентрация частиц (c_1) больше, чем в верхней (c_2), т. е. $c_1 > c_2$. Диффузия идет из области с большей концентрацией в область меньшей (направление диффузии показано стрелкой) до выравнивания концентраций, когда $c_1 = c_2$.

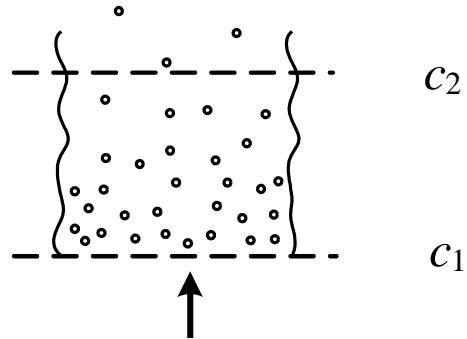


Рисунок 18 – Схема процесса диффузии.

Законы диффузии установил Фик по аналогии с переносом тепла или электричества:

$$dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot d\tau,$$

где dQ – количество продиффундированного вещества; D – коэффициент диффузии; dc/dx – градиент концентрации; s – площадь, через которую идет диффузия; $d\tau$ – продолжительность диффузии.

Для стационарной диффузии выполняется **1-й закон Фика**:

$$I_{\text{диф}} = \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{1}{s} = -D \frac{dc}{dx},$$

где $I_{\text{диф}}$ – диффузионный поток (характеризует количество вещества, переносимое в результате диффузии за единицу времени через сечение, равное единице площади).

Таблица 10 – Коэффициенты диффузии для различных частиц в воде.

Частицы	Коэффициент диффузии D , м ² /сек
Ионы	$\sim 10^{-8}$
Молекулы	$\sim 10^{-9}$
Коллоидные частицы	$10^{-10} \div 10^{-13}$

Если диффузия нестационарна $\left(\frac{dc}{d\tau} \neq \text{const} \right)$, то выполняется

$$\text{2-й закон Фика: } \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-I_{\text{диф}} \right) = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Диффузия возникает, если есть градиент химического потенциала $\text{grad } \mu$, который обусловлен градиентом концентрации:

$$\text{grad } \mu = -\frac{d\mu}{dx}.$$

Для разбавленных растворов $\mu = \mu_0 + RT \ln c$.

$$-\frac{d\mu}{dx} = -\frac{RT}{c} \cdot \frac{dc}{dx},$$

где $\frac{dc}{dx}$ – сила, действующая на моль частиц.

Выразим силу F_1 , которая действует на одну частицу:

$$F_1 = -\frac{RT}{c \cdot N_A} \cdot \frac{dc}{dx}$$

и скорость перемещения v в предположении сферической формы частиц:

$$v = \frac{F_1}{B},$$

где B – коэффициент трения Стокса:

$$B = 6\pi \cdot r \cdot \eta,$$

где r – радиус сферической частицы; η – вязкость среды.

$$v = \frac{F_1}{B} = -\frac{RT}{c \cdot N_A \cdot B} \cdot \frac{dc}{dx}.$$

Учитывая эти выражения, 1-й закон Фика и $I_{\text{диф}} = v \cdot c$, получим **уравнение Эйнштейна**:

$$D = \frac{k_B T}{B}.$$

Для определения коэффициента диффузии используют метод пористого диска и метод свободной диффузии.

Броуновское движение

В 1828 г. ботаник Р. Броун при наблюдении в микроскопе взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы и спор обнаружил, что они находятся в непрерывном беспорядочном движении, не затухающем во времени.

В 1903 г. Зигмонди и Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп и с его помощью установили, что мелкие частицы движутся более интенсивно, чем

крупные. Наблюдая золь под микроскопом, Зигмонди был поражен явлением, которое он описывает в таких выражениях: «*Маленькие частицы золота не просто плавают, они движутся с поразительной скоростью. Представление о движении частиц золя золота может дать рой пляшущих в солнечном луче комаров. Они прыгают, танцуют, скачут, сталкиваются и отлетают одна от другой, так что в этой сутолоке трудно проследить движение какой-нибудь одной частицы».*

Вначале это явление объяснялось с позиций витализма, но уже сам Броун установил, что оно свойственно любым мельчайшим частицам как органического, так и неорганического происхождения и проявляется тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость среды.

В 1888 г. Гуи и Экснер высказали предположение, что источник движения частиц – тепловое движение молекул дисперсионной среды. Впоследствии теоретически обоснованная интерпретация броуновского движения была дана Эйнштейном (1905) и Смолуховским (1906). Правильность полученных ими соотношений была экспериментально подтверждена Сведбергом и Перреном для систем с жидкой ДС, а де Бройлем и Маллигеном – для аэрозолей.

Тепловое движение молекул ДС сопровождается ударами молекул о поверхность частиц ДФ и приводит к смещению последних под действием этих ударов. Например, если частица имеет размер 1 мкм, то она окружена 10^7 молекулами воды. Число ударов, которые испытывает частица в секунду $\sim 10^{19}$ и столько же раз она может менять направление. Если частица слишком велика, то число ударов с разных сторон уравновешено, и частица не движется. Если мы рассматриваем более мелкую частицу, то число ударов и их интенсивность могут быть различными, в результате чего коллоидная частица будет двигаться. *Следовательно, броуновское движение есть случайные блуждания частиц в процессе собственного теплового движения и под влиянием теплового движения других частиц или молекул.*

Теория броуновского движения

- Подтвердила реальность существование атомов и молекул.
- Послужила доказательством статистического характера 2-го закона термодинамики.
- Позволила рассчитать N_A и k_B .

За одну секунду коллоидная частица может изменить свое направление свыше 10^{20} раз. По этой причине определить фактическое перемещение частиц затруднительно. В 1905–1906 гг. выдающийся физик А. Эйнштейн и польский ученый М. Смолуховский предложили движение частиц ДФ характеризовать величиной *сдвига*. Сдвиг (Δ) – это изменение координаты частицы за

определенный промежуток времени Δt на произвольно выбранную в пространстве ось x . Так как перемещения случайны, то соответствующие проекции смещения первой, второй, третьей и т. д. частиц ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$) также случайны и по знаку и по модулю. Поэтому усредняют квадраты проекций. В качестве характеристики броуновского движения используют средний квадратичный сдвиг частиц:

$$\left(\overline{\Delta^2}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_n$ – отдельные проекции смещения частиц на ось x ; n – число таких проекций, взятых для расчета.

Уравнение Эйнштейна – Смолуховского:

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau.$$

Рассмотрим цилиндр, заполненный коллоидной системой и разделенный полупроницаемой перегородкой MN . Расстояние от стенок цилиндра слева и справа до перегородки – $\overline{\Delta}$, v_1, v_2 – частичная концентрация справа и слева, $v_1 > v_2$.

Перенос коллоидных частиц в одну и другую сторону равновероятен.

Количество вещества, перенесенное за время τ через перегородку MN слева направо:

$$Q_1 = \frac{1}{2} v_1 s \overline{\Delta}.$$

Справа налево:

$$Q_1 = -\frac{1}{2} v_2 s \overline{\Delta}.$$

Количество вещества, перенесенное за время τ через поперечное сечение:

$$dQ = \frac{1}{2} (v_1 - v_2) s \overline{\Delta}.$$

Выразим градиент концентрации:

$$-\frac{dv}{dx} = \frac{v_1 - v_2}{\overline{\Delta}} \quad \longrightarrow \quad (v_1 - v_2) = -\frac{dv}{dx} \overline{\Delta}.$$

$$dQ = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta^2}.$$

Тогда

$$dQ = -D \frac{dv}{dx} s\tau.$$

По Фику:

$$\text{Приравняем: } -D \frac{dv}{dx} s\tau = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta^2} \quad \longrightarrow \quad \overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau.$$

$\overline{\Delta^2}$ зависит от *температуры, вязкости среды, размера частиц.*

Седиментация (от лат. *sedimentum* – осадок) – это характерное свойство суспензий, эмульсий, аэрозолей.

Рассмотрим силы, действующие на коллоидную частицу во взвешенном состоянии:

$$\text{1. сила тяжести } F_g = mg = v\rho g \quad \text{2. сила Архимеда } F_a = v\rho_0 g,$$

где ρ – плотность ДФ, ρ_0 – плотность ДС.

Сила, вызывающая седиментацию:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_a = v(\rho - \rho_0)g \quad \text{или} \quad F_{\text{сед}} = m_{\text{отн}}g,$$

где $m_{\text{отн}} = v(\rho - \rho_0)$ – относительная масса.

В определенный момент, когда уравновешиваются $F_{\text{сед}}$ и сила трения $F_{\text{тр}}$, частица начинает двигаться равномерно:

$$F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}} = U_{\text{сед}} \cdot B,$$

где $U_{\text{сед}}$ – скорость седиментации, B – коэффициент Стокса: $B = 6\pi \cdot r\eta$.

Выразим скорость седиментации:

$$U_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}}g}{B} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{6\pi \cdot r\eta} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}.$$

Если $\rho < \rho_0$, то получится отрицательное выражение для скорости – происходит не оседание, а всплытие частиц. Так, в частности, происходит в случае эмульсии масла в воде.

Кроме того, на скорость оседания влияет вязкость среды (чем меньше вязкость, тем меньше скорость) и радиус частиц:

Если экспериментально определить скорость оседания, можно легко рассчитать радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{U_{\text{сед}} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Так как величины η , g , ρ , ρ_0 характеризуют систему и от дисперсности не зависят, можно записать:

$$r = K\sqrt{U_{\text{сед}}}$$

Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, а именно:

-Частицы имеют сферическую форму.

-Движутся ламинарно, независимо друг от друга и с постоянной скоростью.

-Трение является внутренним или вязким, когда граница (поверхность) движения частицы относительно среды находится внутри дисперсионной среды, а не совпадает с поверхностью раздела фаз (внешнее трение).

Для количественной характеристики способности частиц к оседанию вводится понятие *константы седиментации* – *скорость седиментации в расчете на единичное ускорение*:

$$S_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} = \frac{U_{\text{сед}}}{g}$$

Константа седиментации измеряется в секундах, но чаще употребляют единицу Сведберга: $10^{-13} \text{ с} = 1 \text{ S}$ (1 Сб).

Если частицы небольшие и не очень сильно отличаются от среды по плотности, то их самостоятельное оседание происходит очень медленно или вообще не происходит из-за противодействия со стороны диффузии.

Значительно увеличить скорость седиментации, как известно, можно путем центрифугирования.

Этот метод, предложенный Думанским и получивший развитие в работах Сведберга и его школы, позволяет в настоящее время создавать ускорение до 10^5 – $10^6 g$ и благодаря этому производить не только седиментацию коллоидных частиц, но и седиментационное разделение макромолекул разной массы.

$$U_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}} \cdot \omega^2 \cdot x}{B}$$

где x – расстояние от частицы до оси вращения центрифуги; ω – угловая скорость вращения центрифуги: $\omega = 2\pi \cdot n$; n – число оборотов в минуту.

Разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{dx}{x} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} \omega^2 d\tau$$

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} \omega^2 \int_0^\tau d\tau$$

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} \omega^2 \tau$$

. Получим:

где x_0 и x – расстояние от оси вращения до уровня коллоидной системы в пробирке в начальный момент времени и момент времени τ .

Это уравнение позволяет определить радиус частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}}$$

Диапазон размеров частиц, при котором можно использовать центрифугальный метод определения дисперсного состава, составляет 0,05–1 мкм.

В современных ультрацентрифугах обеспечивается скорость вращения ротора до 75 000 об/мин. За оседанием частиц наблюдают с помощью специальных оптических устройств.

Существует два основных метода контроля системы на разных расстояниях от оси вращения:

-Скорость седиментации оценивают по изменению со временем градиента показателя преломления, пропорционального концентрации вдоль вращающейся кюветы («шлирен-метод»)

-По оптической плотности растворов.

В качестве регистрирующих устройств в некоторых центрифугах используются фотопластинки.

Диффузионно-седиментационное равновесие

Оседание частиц создает градиент концентрации частиц: их концентрация при приближении ко дну заметно увеличивается. Соответственно возникает диффузионный поток $I_{\text{диф}}$, направленный противоположно потоку седиментации $I_{\text{сед}}$, т. е. к верху пробирки:

$$I_{\text{сед}} = U_{\text{сед}} \cdot v, \text{ где } v – \text{концентрация частиц ДФ.}$$

$$I_{\text{диф}} = -D \left(\frac{dv}{dh} \right), \text{ где } h – \text{высота.}$$

Каков же результат конкуренции этих двух потоков? Возможны три варианта:

$$1) \frac{I_{\text{сед}}}{I_{\text{диф}}} \gg 1, \text{ т. е. } I_{\text{сед}} \gg I_{\text{диф}},$$

$$\text{т. е. } \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g v}{3B} \gg -\left(\frac{k_B T}{B}\right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

Чтобы выполнилось это неравенство, значения T и $\frac{dv}{dh}$ должны быть малы, а $(\rho - \rho_0)$ и v – велики. В реальных условиях эти параметры заметно изменить сложно, а радиус частиц в дисперсной системе изменяется в широком интервале: от 10^{-9} до 10^{-4} м, и именно радиус частиц является определяющим. Установлено, что данное неравенство соблюдается, когда $r \geq 10^{-5}$ м. В этих случаях диффузией можно пренебречь, идет *быстрая седиментация – система является седиментационно неустойчивой*.

$$2) \frac{I_{\text{сед}}}{I_{\text{диф}}} \ll 1, \text{ т. е. } I_{\text{сед}} \ll I_{\text{диф}}, \text{ т. е. } \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g v}{3B} \ll -\left(\frac{k_B T}{B}\right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

Это условие должно выполняться, когда T и $\frac{dv}{dh}$ велики, а $(\rho - \rho_0)$ и v – малы. Но и здесь решающую роль играет радиус частиц. Установлено, что это неравенство выполняется при $r \leq 10^{-7}$ м. В этом случае можно пренебречь седиментацией, диффузия приведет к равномерному распределению частиц по всему объему сосуда. *Дисперсная система является седиментационно устойчивой*.

$$3) \frac{I_{\text{сед}}}{I_{\text{диф}}} \approx 1, \text{ т. е. } I_{\text{сед}} \approx I_{\text{диф}}, \text{ т. е. } \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g v}{3B} \approx -\left(\frac{k_B T}{B}\right) \cdot \frac{dv}{dh}$$

В системе имеет место *диффузионно-седиментационное равновесие*. Оно может наступить в золях через определенное, иногда очень длительное время. Так как такое равновесие наступает при определенном градиенте концентрации, в системе должно установиться соответствующее распределение частиц дисперсной фазы по высоте. После разделения переменных и интегрирования получим:

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{m_{\text{отн}} \cdot g}{k_B \cdot T} h$$

– *гипсометрический закон распределения частиц* (закон Лапласа – Перрена – Больцмана), характеризующий распределение частиц по высоте в условиях диффузионно-седиментационного равновесия и позволяющий определить молекулярные массы частиц:

$$\ln \frac{\nu_0}{\nu_h} = \frac{\nu(\rho - \rho_0)g}{\kappa_B \cdot T} h = \frac{m_{\text{ч-цы}}(\rho - \rho_0)g}{\rho \cdot \kappa_B \cdot T} h = \frac{m_{\text{ч-цы}} \cdot N_A (\rho - \rho_0)g}{R \cdot T \cdot \rho} h = \frac{M_k}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) gh,$$

где M_k – молярная масса коллоидной частицы.

В этом случае система является седиментационно-устойчивой, но распределение частиц в ней не равномерное, а равновесное. Это распределение наблюдается, когда $10^{-7} < r < 10^{-5}$ м, т. е. седиментационно-диффузионное равновесие устанавливается для микрогетерогенных систем. Историческое значение закона заключается в том, что с его помощью впервые в истории науки было найдено значение важнейшей константы молекулярно-кинетической теории – число Авогадро.

1.4.2. Электрические свойства

Причины образования и строение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз. Модели строения ДЭС (теории Гельмгольца-Перрена, Гуи-Чепмена, Штерна). Электрокинетический потенциал. Двойной электрический слой частиц гидрофобных золей (мицелл), белков и полиэлектролитов. Строение мицеллы гидрофобного золя. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов, концентрации и температуры на электрокинетический потенциал. Перезарядка поверхности. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах. Основы ионного обмена; роль обменной адсорбции в почвоведении, при химических способах водоочистки.

Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы протекания и седиментации. Методы изучения электрокинетических явлений и измерения электрокинетического потенциала. Уравнение Гельмгольца – Смолуховского.

Практическое приложение электрокинетических явлений: осушение грунтов, электрофоретическое осаждение, использование электрохимически активных диафрагм.

Именно избирательная адсорбция имеет место при образовании золей методом химической конденсации и определяет строение структурных единиц дисперсной фазы золей – мицелл. Рассмотрим современную модель строения мицеллы.

Учтем тот факт, что на сегодняшний день ученые пока не придумали ничего лучшего, чем теория Штерна, и будем считать, что противоионы располагаются в два слоя – плотный (адсорбционный) и диффузный, и что поверхностью скольжения частицы в растворе является граница между этими слоями. В связи с этим будем рассматривать не две, а три заряженные сферы (рисунок 19):

1-я – поверхность ядра с параметрами Q и $r_я$.

2-я – поверхность коллоидной частицы с радиусом r_k и зарядом $(-Q+x)$, где x – общий заряд тех противоионов, которые остаются в диффузном слое). Заметим, не надо путать заряд этой второй сферы с общим зарядом коллоидной частицы (x).

3-я – это условная поверхность мицеллы радиусом r_m , к которой можно «привязать» заряд диффузной части противоионов ($-x$). Эффективный радиус этой поверхности $d = r_m - r_k$. В соответствии с теорией Дебая – Хюккеля $d \approx \sqrt{\frac{T}{I}}$, следовательно, эффективная толщина диффузного слоя противоионов, а значит и эффективный радиус мицеллы зависит от ионной силы раствора (I) и от температуры (T): размеры d и $r_m = r_k + d$ увеличиваются при нагревании и снижении ионной силы.

Для каждой точки электрического поля потенциал есть сумма потенциалов, создаваемых каждой поверхностью.

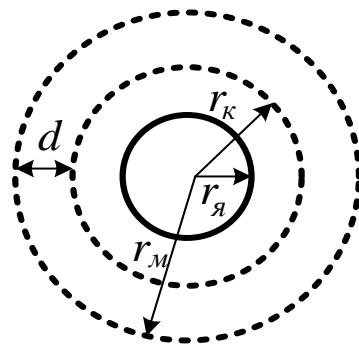


Рисунок 19 – Схематическое изображение строения мицеллы по Штерну

Стандартный потенциал на поверхности ядра (*фи-потенциал*):

$$\psi_{\text{я}}^0 = \frac{\kappa}{\epsilon} \left(\frac{Q}{r_{\text{я}}} - \frac{Q-x}{r_k} - \frac{x}{r_m} \right) \equiv \varphi \quad (*)$$

Стандартный потенциал на поверхности коллоидной частицы (*дзета-потенциал*):

$$\psi_k^0 = \frac{\kappa}{\epsilon} \left(\frac{Q}{r_k} - \frac{Q-x}{r_k} - \frac{x}{r_m} \right) \equiv \zeta$$

Вполне очевидно, что $\zeta < \varphi$.

$$\psi_m^0 = \frac{\kappa}{\epsilon} \left(\frac{Q}{r_m} - \frac{Q-x}{r_m} - \frac{x}{r_m} \right) \equiv 0$$

Мицелла в целом нейтральна:

График зависимости $\psi(r)$ показывает снижение потенциала от φ -потенциала ядра (внутри и на поверхности сферы) через ζ -потенциал (на поверхности частицы) и далее до нуля – к условной поверхности мицеллы.

Заметим, иногда под ϕ -потенциалом понимают только потенциал, создаваемый только потенциалопределяющими ионами, т. е. величину $\psi_{\text{я}} = \frac{\kappa Q}{r_{\text{я}}}$. Но в таком случае ее нельзя откладывать на графике зависимости $\psi(r)$ как исходное значение потенциала. Исходной является величина ψ^0 (которая существенно ниже $\psi_{\text{я}}$). Ее следует называть ϕ_0 -потенциалом.

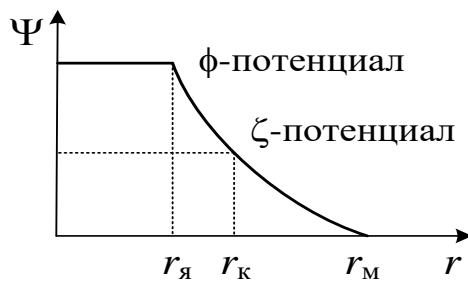


Рисунок 20 – График зависимости потенциала от расстояния

Дзета-потенциал – важнейший фактор агрегативной устойчивости коллоидных систем. Преобразуем приведенное выше выражение для ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\kappa}{\epsilon} \left(\frac{x}{r_k} - \frac{x}{r_m} \right) = \frac{\kappa x}{\epsilon} \left(\frac{r_m - r_k}{r_k \cdot r_m} \right) = \left[\begin{array}{l} d = r_m - r_k \\ r_m = d + r_k \end{array} \right] = \frac{\kappa x}{\epsilon \cdot r_k} \cdot \frac{d}{(d + r_k)}.$$

Если принять $\frac{d}{d + r_k} = \alpha$, то

$$\zeta = \alpha \cdot \frac{\kappa x}{\epsilon \cdot r_k}, \quad d = \sqrt{\frac{\epsilon k_B}{8\pi N_A k e}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}, \quad x = Q - q_{\text{пл}}$$

($q_{\text{пл}}$ – общий заряд противоионов в плотном слое).

Отсюда можно перечислить факторы, влияющие на ζ -потенциал.

ζ -потенциал зависит от:

- 1) общего заряда противоионов, которые остаются в диффузном слое;
- 2) толщины диффузного слоя;
- 3) количества потенциалопределяющих ионов;
- 4) распределения противоионов.

(3) и (4) зависят от внешних условий – температуры и ионной силы. T и I влияют также на (2).

Факторы, влияющие на ζ -потенциал:

-Изменение температуры. Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя d даже при прежнем содержании в нем противоионов и, следовательно, ζ -потенциал увеличивается. Но если температура слишком велика, то происходит десорбция потенциалопределяющих ионов, и, следовательно, ζ -потенциал уменьшается.

-Разбавление дисперсной системы. При разбавлении ζ -потенциал увеличивается (т. к. снижается ионная сила раствора \Rightarrow увеличивается толщина диффузного слоя противоионов и усиливается десорбция противоионов с частицы), но при очень сильном разбавлении происходит десорбция потенциалопределяющих ионов, и ζ -потенциал понижается.

-Добавление электролитов. Пусть вносимые в систему электролиты являются *индифферентными* – не содержат таких ионов, которые были бы способны к специфической адсорбции на частицах по правилу Панета – Фаянса. Тогда повышение ионной силы оказывает двойное действие: уменьшение толщины диффузного слоя противоионов (d), сдвиг противоионов между плотным и диффузным слоями в сторону плотного слоя (уменьшение x – заряда частиц). И то и другое приводит к снижению ζ -потенциала (кривая 1). Если это снижение достаточно сильное, дисперсные частицы начинают коагулировать.

Коагуляция – важный процесс и требует отдельного рассмотрения. Здесь же упомянем *правило Шульце – Гарди*:

коагулирующим действием обладают ионы, заряженные противоположно заряду частицы;

сила коагулирующего действия возрастает с увеличением заряда ионов;

при одинаковом заряде ионов коагулирующее действие возрастает с увеличением радиуса иона.

В случае многозарядных ионов возможен и такой эффект, как перезарядка частиц (кривая 2). Дело в том, что добавляемые ионы могут обмениваться с противоионами, замещая их и в диффузном, и в плотном слоях. При этом если многозарядный ион является достаточно маленьким (например, Al^{3+} , Th^{4+} и т. д.), он замещает на поверхности частиц (в плотном слое) неэквивалентное по заряду количество прежних ионов (что обозначают как *сверхэквивалентную адсорбцию*).

Например, вместо одного – двух ионов K^+ может оказаться ион Th^{4+} . Поэтому при достаточно высокой концентрации таких ионов создаваемый ими заряд в плотном слое может стать больше (по модулю), чем заряд потенциалопределяющих ионов.

Это и означает изменение знака заряда и потенциала. По существу теперь такие ионы становятся *потенциалопределяющими* (вместо прежних потенциалопределяющих ионов). И, естественно, вокруг частиц ориентируются

иные, нежели раньше, противоионы. Однако при дальнейшем повышении концентрации многозарядных ионов вновь начнет сказываться эффект возрастания ионной силы – с уменьшением (по модулю) ζ -потенциала и устойчивости частиц.

Если в систему вносятся *неиндифферентные* электролиты – электролиты, которые изменяют ϕ -потенциал – то может быть два случая:

1. Если один из ионов электролита способен достраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы, то он повышает ζ -потенциал. Находящийся с ним в паре ион, одинаковый по знаку с зарядом противоионов, способен сжимать ДЭС. При малых концентрациях действует первый фактор. При больших концентрациях, когда достройка кристаллической решетки завершена, превалирует второй фактор. Поэтому при введении в систему неиндифферентного электролита ζ -потенциал сначала будет возрастать, а потом падать, проходя через максимум. Например, возьмем золь AgI , стабилизированный AgNO_3 . Потенциалопределяющим ионом будет ион Ag^+ , а противоионом – ион NO_3^- . Частицы заряжены положительно. Добавим в систему избыток AgNO_3 . Произойдет дополнительная адсорбция ионов Ag^+ на поверхности частиц AgI (если, конечно, есть вакантные места в кристаллической решетке), количество потенциалопределяющих ионов возрастет, что и приведет к увеличению ζ - и ϕ -потенциалов, а затем, после того, как достройка решетки станет уже невозможна, к падению ζ -потенциала, ϕ - потенциал при этом уже не будет изменяться.

2. При введении неиндифферентного электролита возможна перезарядка коллоидных частиц. Происходит изменение не только ζ -, но и ϕ -потенциала. Например, возьмем золь AgI , стабилизированный AgNO_3 . Потенциалопределяющим ионом будет ион Ag^+ , а противоионом – ион NO_3^- . Частицы заряжены положительно. Добавим в систему избыток KI . Взаимодействие ионов I^- с ионами Ag^+ приведет к падению как ζ -, так и ϕ -потенциала. Затем потенциал-определяющими ионами станут ионы I^- , а противоионами – ионы K^+ . В итоге частицы золя приобретут отрицательный заряд.

Электрокинетические явления связаны с наличием у коллоидных частиц двойного электрического слоя. Это явления, при которых происходит движение двух фаз дисперсной системы относительно друг друга – либо под действием электрического поля, либо само движение вызывает образование электрического поля.

Электрофорез (*от* греч. *форео* – увлекать) – это перемещение под действием электрического поля неэлектропроводных частиц ДФ относительно ДС. При наложении внешнего электрического поля частицы ДФ начинают двигаться к электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду потенциалопределяющих ионов. Причина движения – притягивание разноименных зарядов. Диффузный слой не является препятствием

взаимодействию разноименных зарядов. Противоионы в этом слое подвижны, распределяются неравномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего электрического поля.

Граница между колloidной частицей и диффузным слоем носит название *границы скольжения* или *поверхности скольжения*. В формуле мицеллы этой границе соответствует скобка между адсорбционным и диффузным слоями противоионов.

Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение («разрыв») мицеллы на колloidную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, в движении мицеллы под действием электрического поля).

Очевидно, что скорость движения частиц дисперсной фазы пропорциональна величине их ζ -потенциала. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину ζ -потенциала.

Величина ζ -потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных частиц *уравнением Гельмгольца – Смолуховского*:

$$\zeta = \frac{k\pi\eta v}{\epsilon x} ,$$

где k – коэффициент, зависящий от формы частиц (для сферических $k = 6$, для цилиндрических $k = 4$); η – вязкость среды; v – линейная скорость перемещения частиц (или границы золя); x – напряженность электрического поля (градиент потенциала).

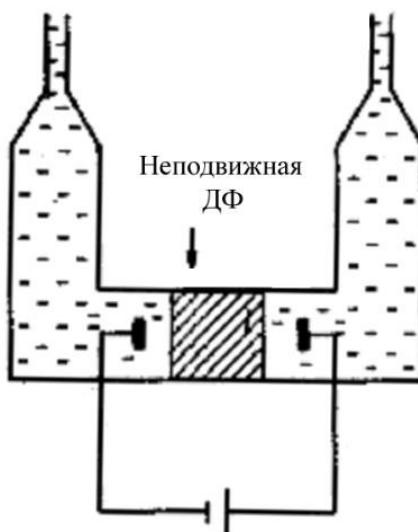
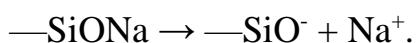


Рисунок 21 – Схема установки для изучения электроосмоса.

Электроосмосом называется протекание дисперсионной среды через неподвижную пористую перегородку под действием приложенного

электрического поля. Установка для электроосмоса показана на рисунке 21. Здесь частицы ДФ являются неподвижными – или вследствие своего высокого удельного веса (толченое стекло, кварцевый песок и т. д.), или оттого, что они заключены между двумя мембранами. Поскольку вокруг частиц возникает двойной электрический слой (ДЭС), то ионы одного знака удерживаются на частицах, а ионы другого знака от частиц (если они находятся в диффузном слое) сохраняют подвижность. Под действием приложенного напряжения подвижные ионы начинают перемещаться к одному из электродов. Вследствие осмотического эффекта и вязкости среды, за ними увлекается и вода. Уровень жидкости в одном из колен поднимается.

Отметим два обстоятельства. На поверхности стекла и кварца ДЭС формируется в результате не адсорбции ионов, а диссоциации силикатов (в данном случае причина возникновения ДЭС – *поверхностная диссоциация*):



Подвижные ионы имеют в данном случае положительный заряд и перемещаются вместе с жидкостью к катоду.

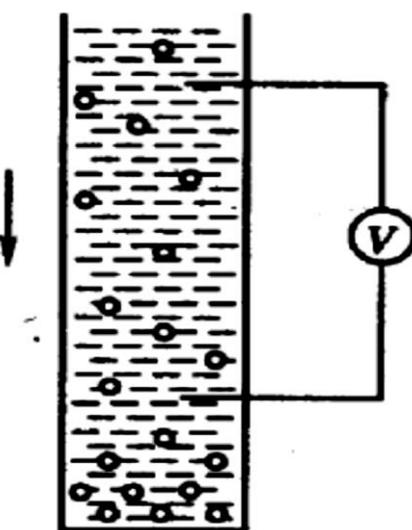


Рисунок 22 – Схема возникновения потенциала седиментации.

Если в этой же установке не подавать напряжения на электроды, но создать ток жидкости мимо неподвижных частиц, то между электродами возникнет разность потенциалов (так называемый *потенциал протекания*). Действительно, вместе с жидкостью будут увлекаться и подвижные противоионы, что приводит к разделению зарядов. Потенциал протекания обратен электроосмосу.

Разность потенциалов (теперь между разными уровнями жидкости) возникает и тогда, когда частицы кварца оседают под действием силы тяжести. Это так называемый *потенциал седиментации*. Частицы кварца имеют, как можно было сейчас убедиться, отрицательный заряд. Подвижные же противоионы из-за диффузии отстают в своем следовании за частицами, что опять-таки приводит к разделению зарядов (рисунок 22).

Для объяснения строения ДЭС были предложены 3 теории:

1. Теория Гельмгольца – Перрена

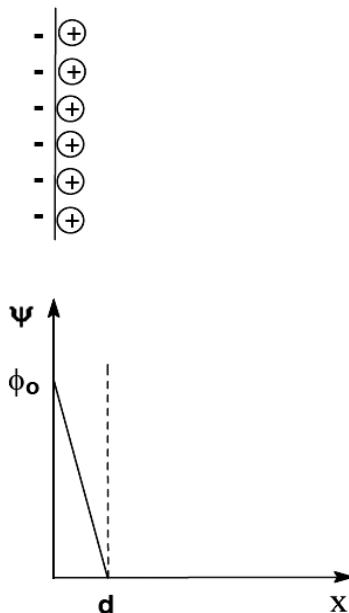


Рисунок 23 – Схема распределения зарядов и график изменения потенциала с расстоянием согласно теории Гельмгольца-Перрена.

Они представляли ДЭС в виде плоского конденсатора, обкладки которого состоят из слоев противоположных зарядов и расположены на расстоянии порядка молекулярного диаметра. Падение потенциала между слоями ДЭС происходит линейно в зависимости от расстояния от поверхности раздела фаз.

График зависимости $\psi(x)$ приведен на рисунке 23.

Недостатки теории:

-было установлено, что граница скольжения расположена от поверхности на большем расстоянии, чем молекулярные размеры;

-согласно этой теории $\zeta = \phi$, но экспериментально установлено, что $\zeta < \phi$;

-так как по этой теории $\zeta = \phi$, то они одинаково зависят от присутствия индифферентных электролитов. Однако было показано, что ϕ -потенциал не зависит от присутствия индифферентных электролитов, а ζ -потенциал зависит достаточно сильно.

2. Теория Гу – Чепмена

На твердой поверхности адсорбируются ионы определенного знака и, помимо электростатических сил, на их распределение влияет тепловое движение. Вследствие этого слой противоионов размыт. Распределение в нем зарядов подчиняется закону Больцмана:

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i}{k_B T}\right),$$

где W_i – работа против сил электростатического притяжения к поверхности. Т. е. имеем облако зарядов с экспоненциально убывающей плотностью.

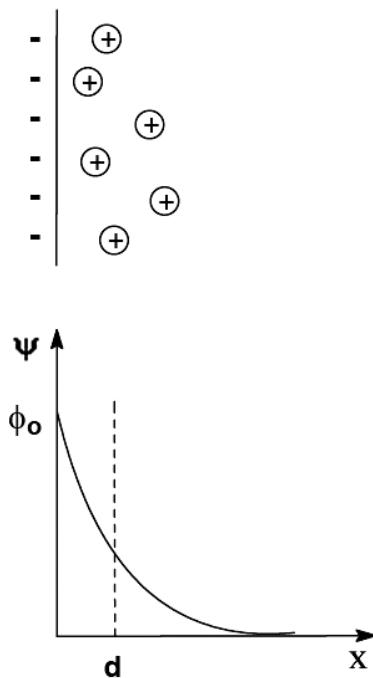


Рисунок 24 – Схема распределения зарядов и график изменения потенциала с расстоянием согласно теории Гуи-Чепмена.

Из рисунка 24 видно, что чем больше концентрация зарядов, тем крuche кривая.

Достоинства теории:

- ζ -потенциал рассматривается как часть ϕ -потенциала;
- позволила понять действие индифферентных электролитов на ζ -потенциал.

Недостатки теории:

- не учитываются размеры ионов, они рассматриваются как точечные заряды;
- не объясняется явление перезарядки;
- согласно этой теории различные ионы одинакового заряда должны одинаково сжимать ДЭС и снижать ζ -потенциал, но реально этого нет: чем больше радиус иона, тем сильнее он сжимает ДЭС и понижает ζ -потенциал.
- Работает только для разбавленных растворов.

3. Теория Штерна

Штерн объединил две предыдущие теории.

Согласно его теории ионы – не точечные заряды, они имеют размеры и не могут находиться на расстоянии от поверхности меньшем, чем радиус иона.

Помимо электростатического взаимодействия с твердой поверхностью существует специфическое адсорбционное. Эти силы действуют на небольших расстояниях, имеют адсорбционную природу и убывают с расстоянием быстрее, чем электростатические.

Согласно этой теории существует два слоя противоионов:

1-й – адсорбционный слой (*слой Гельмгольца, Штерна*). Он удерживается на твердой поверхности электростатическими и адсорбционными силами; противоионы адсорбционного слоя равномерно распределены в слое, поэтому падение потенциала происходит линейно.

2-й – диффузный слой (*слой Гуи*). Это размытый за счет теплового движения слой оставшихся противоионов, который удерживается только электростатическими силами; его толщина – δ , он образуется теми противоионами, которые находятся на заряженной поверхности на расстоянии, большем, чем диаметр гидратированного противоиона d , но в пределах расстояния δ . Эти противоионы притягиваются к частице только за счет электростатических сил, а следовательно, менееочно, чем противоионы адсорбционного слоя.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. На рисунке 25 плоскость скольжения обозначается пунктирной линией.

Плоскость скольжения лежит либо на границе между диффузным и адсорбционным слоями, либо в диффузном слое, но вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называется электрокинетическим или ζ -потенциалом. Электрокинетический потенциал является важнейшей характеристикой ДЭС.

Согласно этой теории при введении электролитов в систему ионы из диффузионного слоя переходят в адсорбционный слой из-за чего ζ -потенциал уменьшается и может достичь нуля.

При разбавлении системы ζ -потенциал увеличивается.

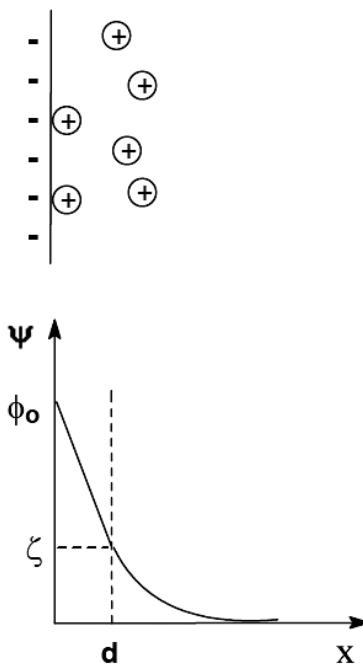


Рисунок 25 – Схема распределения зарядов и график изменения потенциала с расстоянием согласно теории Штерна.

На размер ДЭС сильно влияет природа противоионов:

-чем больше заряд противоиона, тем меньше ДЭС и меньше ζ -потенциал. Если валентность одинакова, то толщина диффузного слоя и ζ -потенциал определяются специфической адсорбцией – увеличение адсорбции вызывает сжатие слоя;

-чем больше радиус иона (чем меньше гидратируемость), тем меньше ДЭС;

-чем больше поляризумость, тем меньше ДЭС.

1.4.3. Оптические свойства

Рассеяние и поляризация света в коллоидных системах. Закон Релея и условия его применимости. Поглощение света в дисперсных системах. Применение закона Ламберта-Бера к мутным средам. Нерелеевское рассеяние и поглощение света непроводящими и проводящими частицами. Окраска коллоидных систем; окрашенные коллоиды в природе и технике. Двойное лучепреломление в коллоидных системах. Нефелометрия и турбидиметрия. Ультрамикроскопия.

1.4.4. Виды устойчивости. Теория ДЛФО. Коагуляция

Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем. Роль теплового движения. Нарушение агрегативной устойчивости вследствие протекания самопроизвольных процессов коагуляции, коалесценции, изотермической перегонки.

Основы теории устойчивости лиофобных золей (теория ДЛФО). Расклинивающее давление по Дерягину. Молекулярная составляющая расклинивающего давления. Ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления.

Факторы агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем. Структурно-механический барьер по Ребиндеру как фактор сильной стабилизации. Стабилизующее действие двойных диффузных слоев ионов; электростатическая составляющая расклинивающего давления. Эффект Марангони-Гиббса (эффективная упругость адсорбционных слоев) как фактор стабилизации пленок, пен и эмульсий).

Коагуляция гидрофобных золей электролитами. Порог коагуляции; правило Щульце-Гарди. Критерий Эйлерса-Корфа. Кинетика быстрой и медленной коагуляции. Стадии коагуляции. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция. Порог коагуляции; правила электролитной коагуляции. Зоны устойчивости при перезарядке коллоидных частиц. Пептизация. Коагуляция смесью электролитов. Взаимная коагуляция золей. Коллоидная защита. Сенсибилизация. Гетерокоагуляция, адагуляция. Флокуляция золей полиэлектролитами. Устойчивость и коагуляция золей и супензий в технологических процессах и в природе.

Устойчивость дисперсных систем – это способность дисперсных систем сохранять во времени средний размер частиц и их равномерное распределение в среде. Иногда сюда добавляют также условие постоянства состава частиц, исключая тем самым возможные химические превращения.

Различают два вида устойчивости (неустойчивости):

1

↓

седиментационная

агрегативная

Агрегативная устойчивость проявляется в способности системы противостоять агрегации (коагуляции, коалесценции) частиц, т. е. увеличению их среднего размера.

Седиментационная устойчивость – это постепенное оседание частиц (в том случае, когда седиментация преобладает над диффузией), что, очевидно, приводит к нарушению равномерного распределения частиц в среде.

Оба эти вида неустойчивости связаны друг с другом. Так, наличие агрегативной неустойчивости ведет к возникновению со временем и седиментационной неустойчивости (из-за укрупнения частиц). Отчасти верно и обратное: первичная седиментация частиц может облегчать их последующую агрегацию. Хотя возможно и другое – седиментация без агрегации.

Есть еще *фазовая (конденсационная) устойчивость* – с точки зрения образования структуры или изменения прочности агрегатов. Конденсационно-устойчивая система образуется, если агрегаты частиц разделены прослойками ДС и частицы потеряли подвижность, но сохранили индивидуальность. Такие системы способны со временем в результате пептизации образовывать золи. В противном случае агрегаты образуют прочную структуру (пространственная сетка с необратимой прочной структурой) и вместо золя формируется гель.

Факторы агрегативной устойчивости коллоидных систем:

1. Термодинамические (электростатический, адсорбционно-сольватный, энтропийный);
2. Кинетические (структурно-механический, гидродинамический).

Электростатический фактор связан с тем, что между одноименно заряженными коллоидными частицами действуют силы отталкивания, возрастающие при увеличении потенциала поверхности частиц и особенно электрокинетического потенциала.

Адсорбционно-сольватный фактор приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела.

Энтропийный фактор является дополнительным к электростатическому и адсорбционно-сольватному и действует в высокодисперсных системах, частицы ДФ которых участвуют в броуновском движении, способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

Структурно-механический фактор связан с образованием на поверхности частиц упругого адсорбционного слоя или достаточно прочной структуры, ограничивающей движение частиц ДФ в ДС.

Гидродинамический фактор снижает скорость агрегации вследствие увеличения вязкости среды, изменения плотности ДФ и ДС.

Факторы, снижающие агрегативную устойчивость дисперсных систем

1. Силы ван-дер-ваальсова притяжения.
2. Присутствие электролитов, влияющих на заряд и ζ -потенциал частиц.

Теория ДЛФО

Теория ДЛФО, разработанная Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау, Э. Фервейем и Я. Овербеком, рассматривает баланс сил отталкивания и притяжения между дисперсными частицами и, исходя из этого, объясняет устойчивость или неустойчивость дисперсных систем.

Согласно этой теории, между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей их жидкой прослойки вследствие действия сил притяжения и отталкивания.

В простейшем своем варианте из вышеперечисленных факторов устойчивости теория учитывает только один – наличие вокруг частиц ДЭС (что вызывает электростатическое отталкивание частиц), а из факторов, снижающих устойчивость, – лишь ван-дер-ваальсово притяжение между частицами.

Ключевая особенность подхода состоит в том, что учитывается *объемность* дисперсных частиц. Отсюда вытекает ряд следствий:

Во-первых, ван-дер-ваальсово отталкивание между объемными частицами (в отличие от точечных частиц) практически не проявляется.

Действительно, даже при непосредственном контакте частиц между основной частью их масс сохраняется значительное расстояние. Поэтому остается только один компонент ван-дер-ваальсовых взаимодействий – *притяжение*, которое проявляется на больших расстояниях.

Во-вторых, значительно меняется зависимость этого взаимодействия от расстояния: она становится гораздо менее резкой. Для частиц одинакового радиуса r сила ван-дер-ваальсова притяжения равна:

$$F_{\text{в-в}} = -B' r/h^2,$$

где h – расстояние между частицами (а не между их центрами), причем, между границами скольжения частиц (рисунок 26).

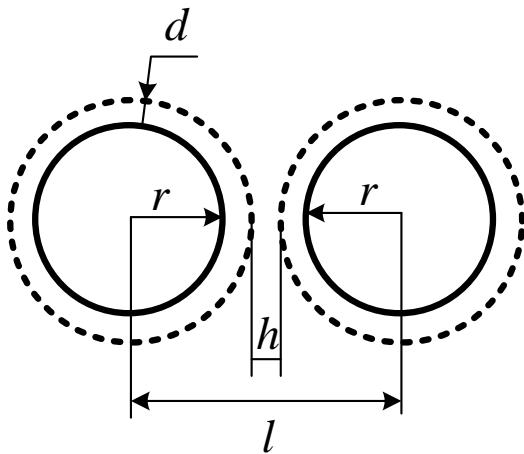


Рисунок 26 – Схема взаимодействия между двумя частицами

Сила электростатического отталкивания:

$$F_{\text{эл}} = A'e^{-h/d},$$

где d – эффективная толщина ионной оболочки (точнее, диффузного слоя противоионов), определяемая теорией Дебая –Хюккеля.

В итоге баланс сил электрического отталкивания и ван-дер-ваальсова притяжения таков: $F = F_{\text{эл}} + F_{\text{в-в}}$.

Результирующую силу F называют *расклинивающим давлением* – это избыточное давление со стороны жидкой прослойки на ограничивающую ее

поверхность, стремящееся расклинить (раздвинуть) частицы. Если $F > 0$, преобладает отталкивание частиц, если $F < 0$ – притяжение.

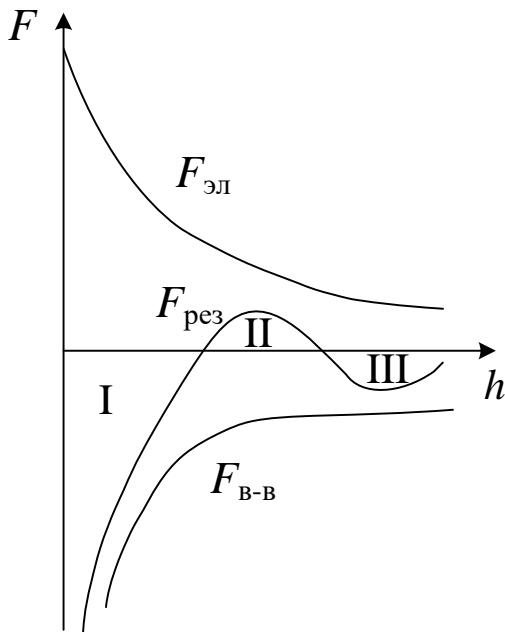


Рисунок 27 – Кривые сил притяжения и отталкивания между частицами согласно теории ДЛФО.

Рассмотрим график зависимости F от расстояния h между частицами на рисунке 27. При малых h функция $-1/h^2$ значительно «сильнее» экспоненты (действительно, она возрастает от 4, а экспонента $A'e^{-h/d}$ убывает от конечной величины A'). Поэтому получается глубокая силовая (и потенциальная) «яма» I, где преобладают силы притяжения. При увеличении же h получаем еще две области: II – силовой (одновременно и энергетический) барьер, препятствующий слипанию частиц; на этих расстояниях преобладают силы отталкивания; III – неглубокую силовую «яму», где опять преобладает ван-дер-ваальсово притяжение. При своем сближении частицы, очевидно, должны проходить эти области в обратном порядке – «яму» III, силовой барьер II, глубокую силовую «яму» I.

В связи с этим различают три возможные ситуации:

1) Высокий силовой барьер и неглубокая область III:

$$\max F_{\text{II}} >> \frac{3}{2} \kappa_B T, \quad |\min F_{\text{III}}| \leq \frac{3}{2} \kappa_B T.$$

При этом $3/2\kappa_B T$ – средняя тепловая энергия частицы. Следовательно, за счет данной энергии частицы не задерживаются в области III, но не могут преодолеть силовой барьер. Дисперсная система *устойчива*.

2) Невысокий силовой барьер и неглубокая «яма» III:

$$\max F_{\text{II}} < \frac{3}{2} \kappa_B T, \quad |\min F_{\text{III}}| < \frac{3}{2} \kappa_B T.$$

В этом случае частицы за счет тепловой энергии способны преодолеть области III и II, т. е. сблизиться на такое расстояние, где начинают резко преобладать силы притяжения (область I). Происходит коагуляция частиц.

3) Высокий силовой барьер и глубокая область III:

$$\max F_{\text{II}} \gg \frac{3}{2} \kappa_B T, \quad |\min F_{\text{III}}| \ll \frac{3}{2} \kappa_B T.$$

Здесь частицы, попав в «яму» III, не могут из нее выбраться. Иными словами, они фиксируются друг возле друга, не слипаясь и не расходясь вновь. Получается *связнодисперсная система*, примером чего может служить гель.

В более точных вариантах теории ДЛФО учитываются не две, как изложено, а большее число составляющих расклинивающего давления – например, адсорбционная и структурная (в соответствии с теми факторами устойчивости дисперсных систем, что были перечислены выше).

Коагуляция дисперсных систем

Коагуляцию дисперсных систем вызывают:

- механическое воздействие* (ультразвук, интенсивное встряхивание, перемешивание);
- сильное разбавление или концентрирование*;
- действие различного рода излучений* (видимое, УФ, рентген, радио);
- изменение температуры* (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания);
- введение электролитов*.

Электролитная коагуляция

Для начала коагуляции необходима определенная минимальная концентрация электролита-коагулятора, соответствующая *порогу коагуляции* γ_k данной системы. Его выражают в ммоль/дм³ или моль/дм³. Обычно это небольшие количества электролита. Иногда используют обратную величину $1/\gamma_k$, которую называют *коагулирующей способностью* и обозначают V_k .

В соответствии с природой электролитов различают два возможных механизма их действия:

Индиферентные электролиты вызывают концентрационную коагуляцию. Основным фактором является повышение ионной силы, что приводит к уменьшению толщины диффузного слоя противоионов и переходу части противоионов из диффузного слоя в плотный адсорбционный. И то и другое приводит к уменьшению ζ -потенциала при неизменяющемся ϕ -потенциале поверхности.

Неиндифферентные электролиты вызывают *нейтрализационную (адсорбционную) коагуляцию*. Данный механизм реализуется лишь тогда, когда заряд частиц невелик. При этом слои противоионов малы и возможна непосредственная адсорбция коагулирующих ионов на поверхности частиц.

Экспериментально установленные закономерности при коагуляции электролитами известны под названием *правил коагуляции*:

-коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь при достижении порога коагуляции;

-в ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности;

-в ряду неорганических ионов с одинаковым зарядом их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации; например, в ряду одновалентных катионов и анионов коагулирующая активность и гидратация изменяется следующим образом:

Возрастание коагулирующей активности

Li^+ Na^+ K^+ Rb^+

Возрастание степени гидратации

Возрастание коагулирующей активности

Cl^- Br^- I^- CNS^-

Возрастание степени гидратации

Подобные ряды, в которых располагаются ионы одинакового заряда по уменьшению степени гидратации, называются *лиотропными рядами Гофмейстера*;

-началу коагуляции соответствует снижение ζ -потенциала до критической величины (около 0,03 В);

-в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, вызывающие ее; например, при коагуляции хлоридом бария золя сульфида мышьяка, частицы которого имеют отрицательный заряд, в осадке содержится некоторое количество Ba^{2+} ;

-коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его

коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше валентность; эта закономерность называется *правилом Шульце – Гарди*, так как она впервые была установлена Шульце в 1882 г. и дополнена Гарди в 1900 г. при изучении коагуляции гидрозолей сульфида мышьяка.

Отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов в соответствии с эмпирическим правилом Шульце – Гарди приближенно равно:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 500 : 25 : 1,$$

где γ_1 – порог коагуляции для однозарядного иона; γ_2 – то же для двухзарядного иона; γ_3 – то же для трехзарядного иона.

Таким образом, если трехзарядный ион вызывает коагуляцию в некоторой дисперсной системе, имея концентрацию γ_3 , то для такого же эффекта концентрация двухзарядного иона γ_2 должна быть в 25 раз больше, а однозарядного иона γ_2 – в 500 раз больше.

Теоретическим же путем авторы теории ДЛФО пришли к несколько иной зависимости порога коагуляции (быстрой) от заряда:

$$\gamma_k \sim \frac{\text{const}}{z^6},$$

т. е. порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда иона-коагулянта z . Отсюда следует следующее соотношение порогов коагуляции:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 730 : 11 : 1.$$

Данное соотношение нередко используется при прогнозировании коагулирующей способности электролитов.

Как видно, в первом приближении соотношение порогов коагуляции, полученное из теории ДЛФО, и эмпирического правила Шульце – Гарди согласуются. Некоторые расхождения результатов можно объяснить увеличением роли специфической адсорбции у многозарядных ионов, что не учитывается теорией ДЛФО.

Понятие порога коагуляции позволяет количественно оценить еще одно явление – *колоидную защиту*. Суть его в том, что добавление белка или иного ВМС повышает устойчивость дисперсных систем к электролитам.

Характеризуют же данное защитное действие белка с помощью *защитного числа* – это *минимальная концентрация белка, предотвращающая коагуляцию частиц в присутствии пороговой концентрации коагулирующего электролита*.

Скорость коагуляции

Влияние концентрации электролита-коагулянта на скорость коагуляции

График, отражающий закономерности кинетики электролитной коагуляции, представлен на рисунке 28.

Область II соответствует медленной коагуляции, а область III – быстрой.

Медленная коагуляция начинается с концентрации, обозначаемой как порог медленной коагуляции (γ_m). Это наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция.

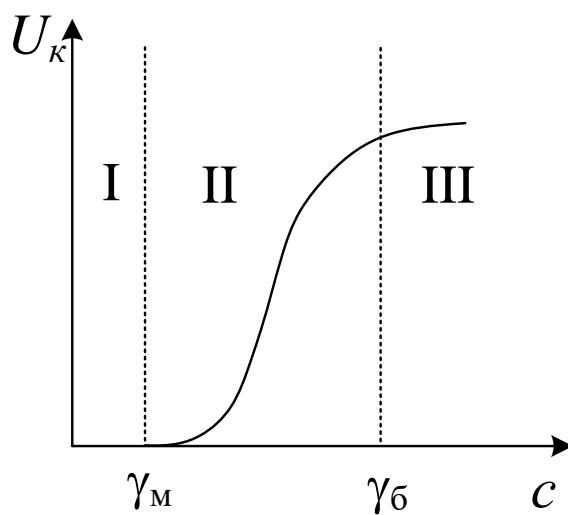


Рисунок 28 –График зависимости скорости коагуляции U_k от концентрации коагулирующего электролита.

Очевидно, при данной концентрации электролита ζ -потенциал частиц снижен настолько, что энергетический барьер уже может быть преодолен наиболее быстрыми частицами. Это и означает начало коагуляции – но пока с очень небольшой скоростью. При дальнейшем повышении концентрации электролита указанные явления усиливаются. Скорость коагуляции повышается.

С точки зрения общей кинетики, скорость коагуляции возрастает благодаря снижению энергии активации, что можно выразить, например, с помощью уравнения Аррениуса:

$$k_k = A e^{-\frac{E_{акт}}{RT}},$$

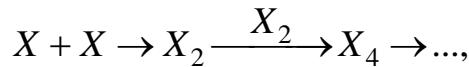
где $E_{акт}$ – величина энергетического барьера, препятствующего агрегации.

При некоторой концентрации электролита ζ -потенциал снижается настолько, что энергетический барьер, препятствующий коагуляции, исчезает совсем. В итоге каждое столкновение частиц вызывает их коагуляцию, отчего скорость коагуляции достигает максимальной величины. Коагуляция, идущая с

такой скоростью, называется быстрой, а соответствующая пороговая концентрация – порогом быстрой коагуляции (γ_6).

Влияние концентрации частиц на скорость коагуляции

В простейшем случае коагуляцию можно описать схемой вида:



где предполагается, что мономеры (одиночные частицы) связываются лишь с мономерами и именно этой стадией определяется скорость процесса (в котором далее может происходить связывание димеров и т. д. вплоть до образования крупных агрегатов).

Тогда все сводится к кинетике необратимых односубстратных реакций второго порядка. Соответственно можно записать дифференциальное уравнение скорости коагуляции:

$$U_k = -\frac{dc}{dt} = k_k v^2,$$

где v – частичная концентрация дисперсных систем.

Интегральное уравнение в линейной и явной формах:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v^0} + k_k t, \quad v = \frac{v^0}{1 + v^0 k_k t}.$$

Из условия $v = v^0/2$ находим время половинной коагуляции:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{v^0 k_k}.$$

Используя его, можно записать **уравнение Гельмгольца – Смолуховского:**

$$v = \frac{v^0}{1 + t/\tau_{1/2}}.$$

1.4.5. Отдельные представители дисперсных систем

Эмульсии. Классификация эмульсий. Методы получения эмульсий. Основные характеристики эмульсий. Агрегативная устойчивость эмульсий. Типы эмульгаторов и принципы их выбора. Способы разрушения эмульсий. Практическое применение эмульсий.

Пены. Аэрозоли. Классификация пен. Методы получения пен. Основные характеристики пен. Устойчивость пен. Методы разрушения пен. Практическое применение пен. Классификация аэрозолей. Методы получения аэрозолей. Общая характеристика аэрозолей. Методы разрушения аэрозолей. Физико-химические основы диспергирования веществ при помощи аэрозольных баллонов. Практическое применение аэрозолей.

1.5. Лиофильные коллоидные системы

1.5.1. Критические эмульсии и микроэмульсии

Условия образования и термодинамическая стабильность лиофильных коллоидных систем. Критерий Ребиндера-Щукина самопроизвольного диспергирования объемных фаз. Критические эмульсии как лиофильные коллоидные системы. Микроэмульсии: состав и строение. Области применения микроэмульсий.

1.5.2. Мицеллярные растворы ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и высокомолекулярные вещества (ВМС), способные образовывать лиофильные коллоидные системы. Мицеллобразование в растворах ПАВ. Термодинамика мицеллобразования. Самоорганизация молекул ПАВ с образованием частиц наноразмерной псевдофазы. Строение мицелл ПАВ. Критическая концентрация мицеллобразования. Температура Крафта. Растворы коллоидных ПАВ как ультрамикрогетерогенные системы с фазовым разделением на микроуровне. Солюбилизация в растворах мицеллобразующих ПАВ. Области применения мицеллярных растворов ПАВ.

1.6. Основы физико-химической механики

1.6.1. Структурообразование и основы реологии

Понятие о физико-химической механике и ее основных задачах. Структурообразование в дисперсных системах; типы дисперсных структур. Природа контактов между элементами структуры; прочность дисперсной структуры. Образование и свойства гелей. Коагуляционные структуры; явление тиксотропии. Кристаллизационные структуры.

Реологические модели: упругость, вязкость, пластичность. Описание реологического поведения дисперсных систем на основе моделей Максвелла,

Кельвина, Бингама, Шведова. Полные реологические кривые свободнодисперсной системы с анизометричными частицами и связнодисперсной системы с коагуляционными контактами между частицами.

1.7. Коллоидно-химические основы охраны окружающей среды

Тема 7.1. Основные загрязнители и методы очистки воды

Зеленая химия и ее основные принципы. Химия окружающей среды. Роль коллоидной химии в охране окружающей среды.

Характеристика основных механических, химических и микробиологических загрязнителей воды. Спонтанное и принудительное разрушение дисперсий. Методы очистки природных и сточных вод, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем. Коагуляция и флокуляция. Механические методы разрушения дисперсий. Микрофлотация и фильтрование. Обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация. Динамические мембранны. Методы обеззараживания воды. Использование адсорбции и ионного обмена. Комплексные способы очистки воды, включающие микробиологическую очистку, гетерокоагуляцию и др. Методы разрушения и улавливания аэрозолей. Борьба с загрязнением атмосферы.

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1. Самостоятельная работа и выполнение заданий

При изучении учебной дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- поиск и обзор литературы и электронных источников по заданной теме;
- изучение материалов, размещенных на образовательном портале <https://educhem.bsu.by/> (дисциплина «Коллоидная химия»);
- подготовка к семинарским занятиям.

Внеаудиторные учебные занятия проводятся с использованием электронной образовательной среды образовательного портала химического факультета БГУ. Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/>.

Доступ к ресурсам учебной дисциплины обучающихся осуществляется с использованием авторизации посредством учетных записей.

Примерный перечень заданий для управляемой самостоятельной работы

Тема 1.1. Основные понятия, определения. Коллоидное состояние вещества (2 ч)

Задание 1. Написать эссе на одну из следующих тем:

- 1) Один из вопросов коллоидной химии, который и сегодня вызывает дискуссии – это...
- 2) Явления самоорганизации в дисперсных системах привлекают внимание, поскольку...
- 3) Различия в свойства коллоидных растворов и растворов полимеров связаны прежде всего с ...

Форма контроля – эссе.

Тема 2.3. Новые методы синтеза высокодисперсных систем, аэрогелей, композиционных материалов (2 ч)

Задание 1. Проанализировать литературные (оригинальные статьи 5 последних лет издания) данные по новым методам синтеза высокодисперсных систем: синтез в нанореакторах: микроэмulsionях, мицеллярных системах (температный синтез), высокопористых телах (цеолитах) и др. Рассмотреть методы получения и применения аэрогелей. Дать определение композиционным наноструктурированным материалам и привести примеры их получения. Подготовить презентацию и разместить ее на *educhem* для проверки.

Форма контроля – презентация.

2.2 Тематика семинарских занятий

Семинар 1. Лиофильные коллоидные системы

Основы термодинамики образования лиофильных дисперсных систем. Критерий Ребиндера-Щукина. Критические эмульсии. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Критическая концентрация мицеллообразования и точка Крафта. Строение мицелл. Солюбилизация.

Микроэмulsionи. Современные аспекты использования мицеллярных растворов ПАВ и микроэмulsionей (моющее действие, микрокапсулирование, мицеллярный катализ, эмульсионная полимеризация, проведение химических реакций и т.д.)

Семинар 2. Основы физико-химической механики. Структурно-механические свойства дисперсных систем

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Реология как метод исследования механических свойств и структуры дисперсных систем. Основные понятия и модели реологии. Вязкость свободно- и связнодисперсных систем. Реологические кривые для этих систем. Тиксотропия. Физико-химические явления в процессах деформации и разрушения твердых тел. Эффект Ребиндера.

Семинар 3. Коллоидно-химические основы охраны природной среды

Общая характеристика и классификация загрязнений природных поверхностных и подземных вод. Характеристика методов очистки воды с позиций седиментационной и агрегативной устойчивости. Механические методы разрушения дисперсий. Применение ортотинетической гетерокоагуляции (микрофлотация и фильтрование). Применение мембранных методов разделения для очистки воды (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация). Методы разрушения аэрозолей.

2.3. Примеры задач

1. Некий белок имеет коэффициент седиментации $5,48 \text{ Сб}$ и коэффициент диффузии $6,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в водном растворе при 20°C . Плотность белка $1,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Чему равна молярная масса частицы гемоглобина?

2. Рассчитайте осмотическое давление водного раствора MgSO_4 с концентрацией $0,01 \text{ моль/л}$ при температуре 300°K . Раствор считать идеальным.

3. Дисперсность частиц коллоидного золота равна 108 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность $S_{\text{общ}}$ они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г . Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

4. На пакетах молока указано, что содержание жира составляет $3,2\%$. Определить объем дисперсной фазы в упаковке вместимостью 1 л и численную концентрацию дисперсной фазы, если диаметр жировых капель равен 85 мкм . Чему равна численная концентрация в расчете на 1 м^3 .

5. Поток света с длиной волны $\lambda = 528 \text{ нм}$, проходя через эмульсию CCl_4 в воде толщиной слоя 5 см , ослабляется в результате светорассеяния в 2 раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание $0,8\%$, показатель преломления CCl_4 равен 1.460 , а воды $= 1.333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бера.

6. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите, на сколько уменьшилась поверхностная энергия ртути,

если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути примите равным $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

2.4. Примерный перечень лабораторных работ

Работа № 1. Определение поверхностного натяжения на границе жидкость-газ (сталагмометрическим методом и методом наибольшего давления газовых пузырьков).

Работа № 2. Определение поверхностного натяжения растворов нескольких веществ одного гомологического ряда (проверка справедливости правила Дюкло-Траубе).

Работа № 3. Изучение адсорбции на границе раствор-газ и определение удельной поверхности адсорбента.

Работа № 4. Получение золя серы и определение среднего размера его частиц турбидиметрическим методом.

Работа № 5. Седиментационный анализ суспензий.

Работа № 6. Определение поверхностного натяжения молока

Работа № 7. Изучение адсорбции на границе раствор-газ

Работа № 8. Изучение адсорбции метиленовой сини на угле

Работа № 9. Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле

Работа № 10. Сравнительная оценка сорбционной способности известных энтеросорбентов

Работа № 11. Разделение пигментов хлорофилла методом адсорбционной хроматографии

Работа № 12. Получение органозоля серебра методом межфазного синтеза

Работа № 13. Определение электрохимического потенциала методом электрофореза

Работа № 14. Определение изоэлектрической точки белков

Работа № 15. Электролитная коагуляция и взаимная коагуляция

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Текущий контроль уровня знаний, обучающихся может осуществляться с использованием следующих средств диагностики:

- Эвристические диалоги по отдельным темам;
- Экспресс- и устные опросы, в том числе защита лабораторных работ;
- Эссе;
- Презентация;
- Тесты;
- Решение задач.

Формой промежуточной аттестации по дисциплине «Коллоидная химия» учебным планом предусмотрен экзамен.

Для формирования итоговой отметки по учебной дисциплине используется модульно-рейтинговая система оценки знаний студента, дающая возможность проследить и оценить динамику процесса достижения целей обучения. Рейтинговая система предусматривает использование весовых коэффициентов для текущей и промежуточной аттестации студентов по учебной дисциплине.

Формирование итоговой отметки в ходе проведения контрольных мероприятий текущей аттестации (примерные весовые коэффициенты, определяющие вклад текущей аттестации в отметку при прохождении промежуточной аттестации):

- решение задач – 20 %;
- устные ответы на лабораторных занятиях – 30 %
- ответы на семинарских занятиях, в том числе участие в эвристических диалогах – 25 %;
- тестирование – 25 %.

Итоговая отметка по дисциплине рассчитывается на основе итоговой отметки текущей аттестации (модульно-рейтинговой системы оценки знаний) 60 % и отметки на экзамене 40 %.

3.1. Примеры тестовых заданий по теме «Лиофильные коллоидные системы»

1. К основным характеристикам мицелл ПАВ не относится:

1. Число агрегации
2. Мицеллярная масса
3. ККМ
4. Длина углеводородной цепи

2. Движущая сила мицеллообразования – это

1. Взаимодействие полярных групп ПАВ с водой
2. Гидрофобные взаимодействия
3. Взаимодействия неполярных групп ПАВ с молекулами воды
4. Взаимодействия молекул воды друг с другом

3. Выше ККМ раствор ПАВ является:

1. Микрогетерогенной коллоидной системой

2. Ультрамикрогетерогенной системой
3. Гомогенной коллоидной системой
4. Грубодисперсной коллоидной системой
4. ККМ увеличивается при:
 1. Увеличении длины углеводородного радикала
 2. Увеличении концентрации ПАВ в растворе
 3. Увеличении размера полярной группы
 4. Уменьшении длины углеводородного радикала
5. ККМ для ионогенных ПАВ уменьшается при:
 1. Увеличении концентрации индифферентного электролита
 2. Уменьшении длины углеводородной цепи
 3. Увеличении концентрации ПАВ в растворе
 4. Уменьшении концентрации ПАВ в растворе
6. Какому типу поверхностных пленок подобно состояние вещества в мицелле:
 1. S-пленкам
 2. LE-пленкам
 3. LC-пленкам
 4. G-пленкам
7. Образование структур в растворе ПАВ проходит ряд последовательных стадий:
 1. Мономеры → пластинчатые мицеллы → цилиндрические мицеллы → сферические мицеллы
 2. Сферические мицеллы → цилиндрические мицеллы → гексагональная упаковка цилиндрических мицелл → мономеры
 3. Мономеры → сферические мицеллы → цилиндрические мицеллы → гексагональная упаковка цилиндрических мицелл → пластинчатые мицеллы
 4. Мономеры → пластинчатые мицеллы → сферические мицеллы → цилиндрические мицеллы → гексагональная упаковка цилиндрических мицелл
8. Для обратных мицелл не характерно:
 1. Появление мицелл при низкой концентрации ПАВ
 2. Меньшее число молекул ПАВ по сравнению с прямыми мицеллами
 3. Большее число молекул ПАВ по сравнению с прямыми мицеллами
 4. Включение воды в ядро мицеллы
9. Мицеллы на основе анионного ПАВ лучше связывают ион:
 1. Li^+
 2. Na^+
 3. Rb^+
 4. Cs^+
10. Мицелла на основе катионного ПАВ лучше связывает ион:
 1. I^-
 2. Br^-
 3. Cl^-
 4. I_3^-
11. Мицеллярные ПАВ не находят применение в качестве:
 1. Моющих средств

2. В мицеллярном катализе
 3. В эмульсионной полимеризации
 4. Коагулянтов гидрофобных золей
12. Микроэмульсии – это эмульсии
1. С размерами частиц дисперсной фазы более 1 мкм
 2. Присутствующие в системе в микроколичествах
 3. Образующиеся при малых концентрациях ПАВ и больших значениях относительной солюбилизации
 4. Образующиеся при больших концентрациях ПАВ и больших значениях относительной солюбилизации
13. Критические эмульсии – это системы, образующиеся
1. После достижения системой критической температуры
 2. При достижении системой критической температуры
 3. В области температуры близкой к критической
 4. При достижении критической концентрации мицеллообразования

3.2. Примерный перечень вопросов к экзамену

1. Причины возникновения поверхностных явлений в дисперсных системах. Основные количественные характеристики дисперсности.
2. Коллоидное состояние вещества. Основные определения. История становления коллоидной химии как науки.
3. Охарактеризуйте различные типы классификации дисперсных систем. Остановитесь подробнее на лиофильных и лиофобных системах; сходстве и различии между ними, а также свойствах растворов высокомолекулярных соединений.
4. Особое место растворов высокомолекулярных соединений в коллоидно-химической классификации.
5. Нанодисперсные системы как объекты коллоидной химии. Особенности свойств наноразмерных систем. Классификация нанодисперсных систем. Нанотермодинамика.
6. Диспергационные методы получения лиофобных дисперсных систем.
7. Конденсационные методы получения лиофобных дисперсных систем.
8. Связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел. Использование эффекта Ребиндера для уменьшения работы диспергирования.
9. Физическое, химическое и физико-химическое диспергирование. Пептизация и её разновидности. Процессы диспергирования в природе, современной технике и химической технологии.
10. Мицеллы как структурные единицы дисперсной фазы гидрозолей. Состав и строение мицелл.
11. Очистка коллоидных золей: диализ, электродиализ, ультрафильтрация. Определение мембранны. Классификация мембран и мембранных методов разделения.

12. Общая характеристика синтеза в нанореакторах: микроэмulsionях, мицеллярных системах (температный синтез), высокопористых телах (цеолитах).
13. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
14. Причины возникновения поверхностных явлений. Граница раздела фаз, ее силовое поле. Удельная поверхностная энергия как характеристика этого поля; молекулярное давление. Определение поверхностного натяжения.
15. Межфазное натяжение на границе раздела двух жидкостей; правило Антонова. Методы измерения поверхностного натяжения на легкоподвижных границах фаз.
16. Теория броуновского движения и её значение для естествознания.
17. Диффузия и ее особенности в коллоидных системах. Уравнение Эйнштейна. Методы оценки коэффициента диффузии.
18. Осмотическое давление и его особенности в коллоидных системах.
19. Диффузионно-седиментационное равновесие и его использование для анализа дисперсных систем.
20. Седиментационный анализ суспензий и эмульсий (теоретические основы, проведение и обработка экспериментальных данных).
21. Седиментационный анализ в центробежном поле как метод оценки размеров коллоидных частиц и макромолекул полимеров.
22. Межфазная поверхность, ее силовое поле. Поверхностное натяжение как характеристика этого поля (энергетическая и силовая трактовка, термодинамическое определение, методы измерения на различных границах).
23. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ. Уравнение Шишковского и методы определения его констант. Поверхностная активность, её определение и изменение в гомологических рядах.
24. Капиллярное давление. Примеры капиллярных явлений. Уравнение Жюрена и его использование. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности сосуществующих фаз.
25. Уравнение двухмерного состояния вещества в адсорбционном слое. Типы поверхностных пленок. Изотермы двухмерного давления. Весы Ленгмюра.
26. Основные типы поверхностных пленок нерастворимых ПАВ. Пленки Ленгмюра-Блоджетт как модели организованных структур.
27. Адсорбция. Определение и количественные характеристики. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и примеры его применения.
28. Адсорбция газов и паров на твердой поверхности. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
29. Потенциальная теория Поляни, её возможности и отличие от теории БЭТ.
30. Основы термодинамики поверхностных явлений. Метод избыточных термодинамических функций поверхностного слоя (метод Гиббса) и метод слоя конечной толщины.

- 31.Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества на разных межфазных границах. Классификация поверхностно-активных веществ.
- 32.Причины образования двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Теории строения ДЭС. Современная модель строения мицеллы гидрофобного золя.
- 33.Потенциалы двойного электрического слоя частиц гидрофобных золей. Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов, концентрации и температуры на термодинамический и электрохимический потенциалы.
- 34.Электрохимические явления. Электрофорез, электроосмос, потенциал протекания, потенциал седиментации.
- 35.Основы теории устойчивости гидрофобных золей. Виды устойчивости дисперсных систем. Факторы агрегативной устойчивости.
- 36.Коагуляция гидрофобных золей электролитами. Правила электролитной коагуляции.
- 37.Лиофильные коллоидные системы. Условия образования, свойства и применение.
- 38.Рассеяние света коллоидными системами. Закон Релея и условия его применимости.
- 39.Турбидиметрия, нефелометрия и ультрамикроскопия как методы дисперсионного анализа.
- 40.Что такое удельная поверхность адсорбента и как ее можно определить экспериментально? Предложите различные варианты.
- 41.Что изучает реология? Опишите три простейшие реологические модели: упругость, вязкость, пластичность.
- 42.Определение реологии. Опишите реологические модели Максвелла, Кельвина-Фойгта, Бингама, Шведова.
- 43.Что Вы знаете о прямых, обратных, критических эмульсиях и микроэмульсиях? К какому типу коллоидных систем относится каждая из этих разновидностей эмульсий?
- 44.Микроэмульсии и наноэмульсии. Сходство и различие. Методы получения.
- 45.Мицеллярные растворы поверхностью-активных веществ. Термодинамика образования. Критическая концентрация мицеллообразования, точка Крафта, температура помутнения. Области применения. Мицеллярный катализ.
- 46.Что такое аэрозоли? Приведите названия разновидностей аэрозольных систем. Чем обусловлены специфические свойства аэрозолей и как их разрушают?
- 47.Что Вы знаете о периодических коллоидных структурах? При ответе не забудьте упомянуть о теории ДЛФО, которая объясняет существование таких систем.
- 48.Представление о коллоидных кристаллах.
- 49.Структурообразование в дисперсных системах. Основы реологии. Реологические модели.
- 50.Реологические кривые. Тиксотропия и дилатансия.

51. Охарактеризуйте возможные виды загрязнений в природной воде поверхностных источников. С помощью каких методов их можно удалить? Какие коллоидно-химические явления имеют место при очистке воды?
52. Методы очистки природных и сточных вод, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем. Коагуляция и флокуляция.
53. Микрофлотация и фильтрование. Обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация. Динамические мембранны. Методы обеззараживания воды. Использование адсорбции и ионного обмена.
54. Пены. Получение. свойства, применение.

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1. Рекомендуемая литература

Основная

1. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия. Учебник для академического бакалавриата / Е.Д. Щукин, А.Д. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Юрайт, 2023. – 444 с.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – 6-е изд. стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 412 с.
3. Гельфман, М.И. Коллоидная химия: учебник для вузов / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 8-е изд. стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 336 с.
4. Клындюк, А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для студ. учреждений высшего образования по группе специальностей "Химическая инженерия и процессы, технологии в области охраны окружающей среды" / А. И. Клындюк. - Минск : РИВШ, 2024. - 395 с.

Дополнительная

5. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С.С.Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
6. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах:
7. Коллоидная химия / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
8. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 381 с.
9. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон – М.: Мир, 1979. – 568 с.
10. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г.Фролов. – М.: Химия, 2004. – 463 с.
11. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д. Сумм. – М. Издательский центр «Академия», 2006. – 240 с.
12. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по напр. подготовки в обл. хим. технологии и биотехнологии / [В. В. Назаров и др.] ; под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. - Москва : Академкнига, 2007. – 373 с.
13. Савицкая, Т.А. Коллоидная химия: Опорный конспект лекций для студентов специальности 1-31 05 01 «Химия» / Т.А.Савицкая, Д.А. Котиков. – Минск: БГУ, 2009. – 123 с.
14. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия : лабораторный практикум для студ. хим. фак. спец. Г 1-31 05 01 "Химия" : в 2 ч. Ч.1 : Поверхностные явления / Т. А. Савицкая, М. П. Шиманович. - Минск : БГУ, 2004. – 104 с.
15. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия : лабораторный практикум для студентов, обучающихся по специальности 1-31 05 01 "Химия (по направлениям)" : в 2 ч. Ч. 2 : Дисперсные системы / Т. А. Савицкая, М. Б. Черепенников, М. П. Шевелева. - Минск : БГУ, 2012. - 200 с.

16. Савицкая, Т.А. Коллоидная химия. Строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем /Т.А.Савицкая, Д.А.Котиков, Т.А.Шичкова. – Минск: БГУ, 2013. – 76с.
17. Савицкая, Т.А. Коллоидная химия: вопросы, ответы, задания: пособие для студентов хим. и воен. факультетов / Т.А.Савицкая, Д.А.Котиков. – Минск: БГУ, 2009. – 132 с.
18. Ершов, Ю.А. Коллоидная химия / Ю.А. Ершов – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 352 с.
19. Зимон, А.Д. Коллоидная химия наночастиц / А.Д. Зимон, А.Н. Павлов. – М.:Научный мир, 2012. – 224 с.
20. Зимон, А.Д. Занимательная коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М.:ЛЕНАНД, 2017. – 256 с.
21. Зимон, А. Д. Коллоидная химия. Общий курс : учебник / А. Д. Зимон ; Московский государственный ун-т технологий и управления им. К. Г. Разумовского. - Изд. стер. - Москва : URSS : Красанд, 2019. - 342 с.
22. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ : монография / А.И. Русанов, А.К. Щёкин. – 3-е изд. стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 612 с.
23. Плентнев М.Ю. Технология эмульсий. Гидрофильно-липофильный баланс и обращение фаз : учебное пособие для вузов /М.Ю. Плентев – 4-е изд. стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 100 с.
24. Коллоидная химия. Практикум и задачник: учебное пособие для вузов / В.В.Назаров, А.С. Гродский, Н.А. Шабанов [и др.] под редакцией В.В.Назарова, А.С. Градского. – 2-е изд. стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 436 с.

4.2. Электронные ресурсы

-Образовательный портал химического факультета БГУ : Коллоидная химия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://educhem.bsu.by/course/view.php?id=104>. – Дата доступа: 18.11.2025.

-Электронная версия научного журнала «Langmuir». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pubs.acs.org/journal/langd5> – Дата доступа: 18.11.2025.

-Электронная версия научного журнала «Colloid and Polymer Science». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://link.springer.com/journal/396> – Дата доступа: 18.11.2025.

-Электронная версия научного журнала «Коллоидный журнал». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://colljour.phyche.ac.ru/> – Дата доступа: 18.11.2025.

Приложение 1

Учебная программа по дисциплине

Электронная библиотека БГУ : Коллоидная химия: учебная программа учреждения образования по учебной дисциплине для специальностей: 6-05-0531-01 Химия, 6-05-0531-02 Химия лекарственных соединений, 6-05-0531-04 Химия (научно-педагогическая деятельность). № 3282/б. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.elib.bsu.by/handle/123456789/336459. – Дата доступа: 18.11.2025.



Приложение 2

Избранные презентации по дисциплине

Электронная библиотека БГУ : Презентации к курсу "Коллоидная химия" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/275287>. – Дата доступа: 18.11.2025.

